



Учреждение образования
«Международный государственный
экологический институт
имени А. Д. Сахарова»
Белорусского государственного университета



Е. С. Лён

**ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО
КОНТРОЛЯ**



Учреждение образования
«Международный государственный экологический
институт имени А. Д. Сахарова»
Белорусского государственного университета

Е. С. Лён

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Учебно-методическое пособие

Минск
«ИВЦ Минфина»
2017

УДК 504.064(075.8)
ББК 20.1я7
Л44

Рецензенты:

канд. тех. наук, доцент кафедры «Экология» Белорусского национального
технического университета, доцент *С. А. Лаптёнок*;

доцент кафедры биохимии и биофизики Международного
государственного экологического института им. А. Д. Сахарова БГУ,
доцент *А. Н. Пырко*

Лен, Е. С.
Л44 Приборы и методы физико-химического контроля : учебно-
методическое пособие // Е. С. Лён. – Минск : ИВЦ Минфина, 2017. –
152 с.

ISBN 978-985-7168-85-9.

В пособии рассмотрены физико-химические методы анализа и приборы, реализующие данные методы, а также принципы организации контроля в области охраны окружающей среды на разных уровнях. Изложены способы и требования к отбору проб воды различного происхождения, а также воздуха и почв. Даны методические указания по подготовке исследуемых образцов к последующему детальному изучению.

Предназначается студентам специальности 1-33 01 07 «Природоохранная деятельность», а также всем интересующимся проблемами надзора за состоянием окружающей среды.

УДК 504.064(075.8)
ББК 20.1я7

ISBN 978-985-7168-85-9

© Лен Е. С., 2017
© МГЭИ им. А.Д. Сахарова БГУ, 2017

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Контроль в сфере природопользования и охраны окружающей среды	6
1.1. ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОНТРОЛЬ В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....	6
1.2. ВЕДОМСТВЕННЫЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ КОНТРОЛЬ В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	9
1.3. АНАЛИТИЧЕСКИЙ (ЛАБОРАТОРНЫЙ) КОНТРОЛЬ В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	10
1.4. ОБЛАСТНЫЕ ЛАБОРАТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ.....	14
1.5. МЕЖРАЙОННЫЕ ЛАБОРАТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ.....	16
1.6. СИСТЕМА АККРЕДИТАЦИИ ПОВЕРОЧНЫХ И ИСПЫТАТЕЛЬНЫХ ЛАБОРАТОРИЙ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ	18
Глава 2. Общая схема анализа	25
2.1. ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	25
2.2. ТИПЫ ПОГРЕШНОСТЕЙ.....	29
2.3. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДИК	30
Глава 3. Пробоотбор. Требования, предъявляемые к отбору проб исследуемого материала	35
3.1. ПОНЯТИЕ ПРОБЫ	35
3.2. ОРГАНИЗАЦИЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ	39
3.3. ПРИНЦИПЫ ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ	43
3.4. ТИПЫ ПРОБ ВОДЫ.....	44
3.5. ВИДЫ ПРОБ И ВИДЫ ОТБОРА ПРОБ	46
3.6. ПРОБООТБОРНЫЕ УСТРОЙСТВА.....	50
3.7. ОТБОР ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ	52
3.8. ОТБОР ПРОБ ВОЗДУХА	53
3.9. ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ЗЕМЕЛЬ	57
Глава 4. Физико-химические методы анализа Общие понятия. Классификация	66
4.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	67
4.2. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АБСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	73
4.3. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСП-ОЭС.....	84

4.4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	94
4.5. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ	99
4.6. ОСНОВЫ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА (РФА).....	105
4.7. ИНФРАКРАСНАЯ (ИК) СПЕКТРОСКОПИЯ.....	119
4.8. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	128
4.9. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА	141
Литература.....	150

Введение

Физико-химические методы анализа находят широкое применение в практике контроля и мониторинга окружающей среды, научно-исследовательской деятельности. В условиях производства с помощью современных методов анализа проводят определение качества сырья, контроль процессов производства, определение качества выпускаемой продукции, анализ отходов производства с целью их утилизации, охрану окружающей среды.

В пособии рассмотрены теоретические основы спектральных методов, таких как атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный спектральный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, хроматографические и другие методы, область их применения, а также приборы, реализующие рассматриваемые методы анализа.

Освоение физико-химических методов анализа будет способствовать формированию у студентов диалектического мышления, логической сообразительности, выработке научного взгляда на окружающую нас Природу и перспективы решения вопросов ее сохранения, умения решать неординарные задачи, а также приобретению приемов и навыков научного исследования, работы на оборудовании и приборах широкого спектра назначения и применения.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов специальности «Природоохранная деятельность». Инструментальные методы, применяемые в анализе объектов окружающей среды, требуют от специалистов знания теоретических основ современных методов анализа, приборов, оборудования и умения работать на нем.

Глава 1. Контроль в сфере природопользования и охраны окружающей среды

Система мер по контролю и надзору за состоянием окружающей природной среды называется *экологическим контролем*.

Его основная цель – обеспечивать соблюдение юридическими лицами и гражданами требований законодательства страны в области охраны окружающей среды.

Ключевые задачи – выявлять, пресекать и предупреждать совершенные физическими и юридическими лицами нарушений законодательства в области охраны окружающей среды; устанавливать причины и условия, способствующие совершению правонарушений; привлекать к ответственности нарушителей природоохранного законодательства.

Основные цели контроля в области охраны окружающей среды и его виды

Контроль в области охраны окружающей среды (ООС), проводится в целях:

- обеспечения республиканскими органами государственного управления, местными исполнительными и распорядительными органами, юридическими лицами и гражданами исполнения законодательства Республики Беларусь в области ООС;
- соблюдения требований в области ООС;
- обеспечения экологической безопасности.

Контроль в области охраны окружающей среды может быть *государственным, ведомственным, производственным*.

1.1. Государственный контроль в области охраны окружающей среды

Государственный контроль в области охраны окружающей среды включает контроль за использованием и охраной:

- земель (включая почвы);
- недр;
- поверхностных и подземных вод;
- атмосферного воздуха;
- озонового слоя;
- лесов;
- объектов растительного и животного мира;
- особо охраняемых природных территорий;
- типичных и редких природных ландшафтов;
- климата;
- за обращением с отходами.

Государственный контроль в области охраны окружающей среды осуществляется Министерством природных ресурсов и охраны окружающей среды (Минприроды) Республики Беларусь, иными специально уполномоченными республиканскими органами государственного управления, их территориальными органами, местными Советами депутатов, исполнительными и распорядительными органами в пределах их компетенции (рис. 1).



Рис. 1. Система Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды

Перечень должностных лиц Минприроды Республики Беларусь и его территориальных органов, имеющих право осуществлять государственный контроль в области охраны окружающей среды, устанавливается Советом Министров Республики Беларусь.

Права и обязанности должностных лиц специально уполномоченных республиканских органов государственного управления и их территориальных органов, местных исполнительных и распорядительных органов, осуществляющих государственный контроль в области охраны окружающей среды, устанавливаются законодательством Республики Беларусь.

Порядок осуществления государственного контроля в области охраны окружающей среды устанавливается Советом Министров Республики Беларусь.

Права должностных лиц Минприроды Республики Беларусь и его территориальных органов, осуществляющих государственный контроль в области охраны окружающей среды.

Должностные лица имеют право:

- вносить в государственные органы предложения по вопросам совершенствования законодательства Республики Беларусь об охране окружающей среды, а также по проектам прогнозов социально-экономического развития территорий, комплексных программ рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды;

- составлять по результатам проверок акты;
- выдавать предписания по устранению выявленных недостатков;
- составлять протоколы об административных правонарушениях, получать объяснения от лиц, привлекаемых к административной ответственности по поводу нарушения ими законодательства Республики Беларусь об охране окружающей среды, рассматривать дела об административных правонарушениях и налагать административные взыскания за нарушение законодательства Республики Беларусь об охране окружающей среды;

- вносить на рассмотрение государственных органов, организаций предложения по вопросам охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов и представлять по ним заключения;

- вносить предложения о приостановлении проектирования или строительства производственных объектов, а также об ограничении или приостановлении хозяйственной деятельности юридических лиц и индивидуальных предпринимателей в случае невыполнения ими требований в области охраны окружающей среды и (или) предписаний должностных лиц, осуществляющих государственный контроль в области охраны окружающей среды;

- ограничивать или приостанавливать работу отдельных производств, цехов и др. объектов, если их эксплуатация осуществляется с нарушением требований в области охраны окружающей среды, до устранения выявленных нарушений;

- вносить в порядке, установленном законодательством Республики Беларусь, предложения о приостановлении или аннулировании специальных разрешений (лицензий) на осуществление отдельных видов хозяйственной и иной деятельности в органы, выдавшие их, если такая деятельность осуществляется с нарушением требований в области охраны окружающей среды;

- получать безвозмездно от юридических лиц и индивидуальных предпринимателей сведения и документы, необходимые для осуществления государственного контроля в области охраны окружающей среды;

- посещать предприятия и иные объекты юридических лиц и индивидуальных предпринимателей, а также военные и иные специальные объекты в порядке, установленном законодательством Республи-

ки Беларусь, для осуществления государственного контроля в области охраны окружающей среды;

- вызывать граждан для рассмотрения материалов по фактам нарушения законодательства Республики Беларусь об охране окружающей среды;

- производить в случаях и порядке, предусмотренных законодательными актами Республики Беларусь, досмотр вещей;

- изымать незаконно добытые объекты растительного и животного мира и полученную из них продукцию и используемые при добыче этих объектов орудия;

- доставлять в правоохранительные органы лиц, совершивших правонарушения в области охраны окружающей среды.

1.2. Ведомственный и производственный контроль в области охраны окружающей среды

Ведомственный экологический контроль осуществляется министерствами и ведомствами в рамках своей отрасли.

Ведомственный контроль в области охраны окружающей среды осуществляется органами государственного управления либо организациями в целях:

- проверки соблюдения подчиненными им юридическими лицами законодательства Республики Беларусь об охране окружающей среды;

- осуществления отраслевых программ и мероприятий по рациональному использованию природных ресурсов и охраны окружающей среды;

- выполнения предписаний Минприроды Республики Беларусь и иных специально уполномоченных республиканских органов государственного управления.

Порядок осуществления ведомственного контроля в области охраны окружающей среды устанавливается органами государственного управления либо организациями, выполняющими такой контроль в подведомственных им организациях, в соответствии с требованиями Закона «Об охране окружающей среды» и иных актов законодательства Республики Беларусь об охране окружающей среды.

Юридические лица и индивидуальные предприниматели при осуществлении деятельности, оказывающей вредное воздействие на окружающую среду, обязаны обеспечивать проведение производственного контроля в области охраны окружающей среды в соответствии с требованиями, устанавливаемыми законодательством Республики Беларусь об охране окружающей среды.

1.3. Аналитический (лабораторный) контроль в области охраны окружающей среды

Аналитический (лабораторный) контроль в области охраны окружающей среды (аналитический контроль) является составной частью государственного, ведомственного, производственного и общественного контроля.

Аналитический контроль проводится в целях:

- оценки количественных и качественных характеристик **выбросов** в атмосферный воздух загрязняющих веществ;
- оценки количественных и качественных характеристик **сбросов** в поверхностные и подземные воды загрязняющих веществ;
- эффективности работы очистных сооружений;
- определения загрязнения земель (включая почвы);
- определения физико-химического состава отходов.

Аналитические лаборатории, осуществляющие измерения в области охраны окружающей среды, подлежат аккредитации и учету Министерством природных ресурсов и охраны окружающей среды в устанавливаемом им порядке.

Аналитический контроль, который проводится при осуществлении государственного контроля в области охраны окружающей среды, является государственным аналитическим контролем.

Аналитический контроль, который проводится при осуществлении ведомственного или производственного контроля в области охраны окружающей среды, является соответственно ведомственным или производственным аналитическим контролем.

Государственный аналитический контроль осуществляется Минприроды Республики Беларусь и его территориальными органами.

Отдельные функции государственного аналитического контроля могут выполнять иные органы государственного управления в соответствии с законодательством Республики Беларусь.

Ведомственный аналитический контроль осуществляется министерствами, другими органами государственного управления, объединениями (учреждениями), подчиненными Совету Министров Республики Беларусь, за счет собственных средств и иных источников финансирования.

Производственный аналитический контроль осуществляется юридическими лицами и индивидуальными предпринимателями самостоятельно за счет собственных средств и иных источников финансирования.

Объектами аналитического контроля являются:

- 1) выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух от *стационарных* источников выбросов;

2) выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух от *мобильных* источников выбросов;

3) выбросы загрязняющих веществ от стационарных источников выбросов *до и после* газоочистных установок;

4) атмосферный воздух на *границе зоны воздействия*;

5) *поверхностные воды* в районе расположения источников *сбросов сточных вод*;

6) *подземные воды* в районе расположения выявленных или потенциальных источников их загрязнения;

7) *сбросы загрязняющих веществ* в составе сточных вод, *отводимые в водные объекты*;

8) *сбросы загрязняющих веществ* в составе сточных вод, *отводимые в водные объекты до и после очистных сооружений* сточных вод;

9) *сбросы загрязняющих веществ* в составе сточных вод, *отводимые в системы канализации*;

10) *сбросы загрязняющих веществ* в составе сточных вод, *отводимые в системы канализации до и после локальных очистных сооружений* сточных вод;

11) *земли* (включая почвы) в районе расположения выявленных или потенциальных источников их загрязнения;

12) *топливо*;

13) *отходы*, направляемые природопользователями на хранение, захоронение, использование и (или) обезвреживание.

Объектами аналитического контроля является документация по:

- аналитическому контролю, осуществляемому природопользователем в области охраны окружающей среды, рационального использования природных ресурсов;

- отбору проб и проведению измерений, включая акты отбора проб и протоколы проведения измерений;

- выполнению измерений на определяемый показатель, включая технические нормативные правовые акты (ТНПА) и методики выполнения измерений (МВИ);

- оценке соответствия фактических параметров работы очистных сооружений, машин, механизмов параметрам, утвержденным в составе проектной документации, ТНПА, паспортов заводов-изготовителей и инструкции по эксплуатации на данный вид оборудования;

- оценке на основании измерений соблюдения нормативов качества окружающей среды;

- нормативов допустимых выбросов (ДВ) и допустимых сбросов (ДС) химических и иных веществ в окружающую среду;

- эффективности природоохранных мероприятий;
- требований при обращении с отходами;
- требований технических нормативных правовых актов к составу топлива по содержанию веществ, влияющих на количественный и качественный состав выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, образующихся при сжигании топлива.

Порядок осуществления аналитического контроля

При осуществлении аналитического контроля производятся:

- организация мест отбора проб и проведения измерений;
- разработка и утверждение плана-графика аналитического контроля;
- отбор проб и проведение измерений объектов аналитического контроля;
- ведение природопользователями документации, указанной выше, и контроль за ее ведением контролирующими органами;
- оценка результатов осуществления аналитического контроля;
- устранение нарушений, выявленных в результате осуществления аналитического контроля.

Периодичность отбора проб и *проведения измерений* в зависимости от объекта контроля и его характеристик определяется Минприроды.

При осуществлении аналитического контроля *Минприроды, его территориальными органами и уполномоченной им подчиненной организацией*, имеющей в своем составе аккредитованные испытательные лаборатории (центры) (далее – контролирующие органы), отбор проб и проведение измерений проводятся в отношении следующих объектов аналитического контроля:

- выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух *от мобильных источников выбросов*;
- выбросы загрязняющих веществ от стационарных источников выбросов *до и после* газоочистных установок;
- *подземные воды* в районе расположения выявленных или потенциальных источников их загрязнения;
- *сбросы загрязняющих веществ* в составе сточных вод, *отводимые в водные объекты*;
- *сбросы загрязняющих веществ* в составе сточных вод, *отводимые в водные объекты до и после очистных сооружений* сточных вод;
- *топливо*;
- *отходы*, направляемые природопользователями на хранение, захоронение, использование и (или) обезвреживание.

Отбор проб и проведение измерений проводится в присутствии руководителя природопользователя или назначенного им представителя.

При осуществлении аналитического контроля в рамках *производственного или ведомственного контроля* отбор проб и проведение измерений проводятся в отношении всех вышеперечисленных объектов аналитического контроля и включенных в график аналитического контроля, утвержденный руководителем природопользователя.

Результаты отбора проб и проведения измерений оформляются соответствующими *актами и протоколами отбора проб и проведения измерений*.

Акт отбора проб и проведения измерений, подтверждающий факт их производства контролирующими органами, оформляется в 2-х экземплярах и подписывается присутствующими при отборе проб и проведении измерений с указанием должностей подписавших. При отказе природопользователя или его представителя подписать акт отбора проб и проведения измерений в нем делается соответствующая запись.

В случаях возникновения аварий и инцидентов, связанных с загрязнением окружающей среды, отбор проб и проведение измерений проводятся сразу по прибытии к месту аварии или инцидента вне зависимости от присутствия природопользователя или его представителя.

При осуществлении аналитического контроля, в том числе ведомственного и производственного контроля:

- производится осмотр объектов, технологического или иного оборудования, машин, механизмов, очистных сооружений, находящихся на территории или в помещениях природопользователя, для определения фактических параметров их работы;

- запрашивается и получается информация о производительности, режиме работы, расходе топлива, сырья и материалов, иных технических особенностях работы объектов, технологического или иного оборудования, машин, механизмов, очистных сооружений, влияющих на отбор проб и проведение измерений.

Датой проведения аналитического контроля является число, указанное в акте отбора проб и проведения измерений в области охраны окружающей среды.

Протокол (протоколы) проведения измерений оформляется в срок не позднее трех рабочих дней после завершения всех измерений.

Оценка результатов отбора проб и проведения измерений проводится по фактическим значениям измеренных показателей, приведенных в протоколе проведения измерений, без учета величин погрешности (неопределенности) измерений, предусмотренных техническими нормативными правовыми актами (методиками выполнения измерений).

Устранение нарушений, выявленных в результате осуществления аналитического контроля, производится природопользователем в сроки, установленные требованием (предписанием).

Если по результатам аналитического контроля установлен факт причинения вреда окружающей среды, повторный отбор проб и проведение измерений проводятся контролирующими органами после представления природопользователем информации об устранении нарушения или по истечении срока устранения нарушения, установленного в требовании (предписании), выданном природопользователю, не представившему информацию об устранении нарушения.

1.4. Областные лаборатории аналитического контроля

Областные лаборатории аналитического контроля при областном (Минском городском) комитете природных ресурсов и охраны окружающей среды являются структурными подразделениями областных (Минского городского) комитетов природных ресурсов и охраны окружающей среды.

Лаборатории в своей деятельности руководствуются законодательством Республики Беларусь и правовыми актами Минприроды. Лаборатории осуществляют свою деятельность во взаимодействии с другими отделами комитетов, городскими (районными) инспекциями природных ресурсов и охраны окружающей среды.

Основные задачи областных лабораторий

Основными задачами областных лабораторий являются:

- осуществление государственного аналитического контроля (АК) в области охраны окружающей среды;
- организация и проведение мониторинга окружающей среды;
- осуществление организационно-методического руководства деятельностью межрайонных лабораторий аналитического контроля при городских (районных) инспекциях природных ресурсов и охраны окружающей среды;
- осуществление контроля за деятельностью лабораторий, проводящих ведомственный и производственный аналитический контроль и локальный мониторинг окружающей среды.

Функции областных лабораторий

Лаборатории, в соответствии с возложенными на них основными задачами, осуществляют:

- государственный аналитический контроль (АК) за количественными и качественными характеристиками сбросов в поверхностные

и подземные воды загрязняющих веществ и эффективностью работы очистных сооружений;

- государственный АК за соблюдением установленных нормативов допустимых (временно согласованных) выбросов в атмосферный воздух от стационарных источников и эффективностью работы пылегазоочистных установок;

- государственный АК за выбросами в атмосферный воздух от передвижных источников;

- контроль за загрязнением земель;

- надзор за физико-химическим составом отходов;

- государственный АК качества топлива по экологическим параметрам;

- сбор и обобщение данных от водопользователей о качестве сбрасываемых сточных вод и их воздействии на водные объекты, оценку достоверности представляемой ими информации на основании данных контрольных обследований;

- представляют материалы при подготовке документов для привлечения к ответственности юридических и физических лиц, виновных в нарушении природоохранного законодательства;

- участвуют совместно с органами Комитета по стандартизации, метрологии и сертификации при Совмине РБ в аккредитации лабораторий, осуществляющих измерения в области охраны окружающей среды;

- обеспечивают освоение и внедрение современных методов лабораторных исследований и измерений, регламентированных отечественной и международной нормативно-технической документацией, специализированного программного обеспечения;

- выполняют все виды испытаний в соответствии с областью аккредитации и выдают официальные заключения об их результатах;

- обеспечивают объективность и достоверность результатов проводимых испытаний;

- определяют полноту и правильность программ и МВИ и вносят предложения по их совершенствованию;

- обеспечивают постоянное соответствие своей деятельности критериям аккредитации;

- обеспечивают сбор, обобщение, анализ и предоставление в Минприроды на бумажных и электронных носителях отчетной документации;

- проводят постоянную работу по повышению квалификации работников, в том числе межрайонных лабораторий;

- участвуют в проведении мониторинга поверхностных вод, в том числе на трансграничных участках водных объектов в рамках международного сотрудничества на национальном и региональном уровнях;

- проводят наблюдения за кислородным режимом в водоемах рыбохозяйственного значения;
- участвуют в проведении мониторинга подземных вод;
- осуществляют методическое обеспечение межрайонных лабораторий;
- организуют и участвуют в проведении межлабораторных сравнительных анализов с участием межрайонных лабораторий, а также лабораторий, осуществляющих производственный аналитический контроль;
- осуществляют проверки деятельности межрайонных лабораторий;
- осуществляют иные функции в соответствии с законодательством Республики Беларусь.

Права работников областных лабораторий

Работники областных лабораторий имеют право:

- осуществлять проверки деятельности лабораторий, осуществляющих ведомственный и производственный АК на территории области (г. Минска);
- участвовать в проверках юридических лиц по вопросам организации и проведения локального мониторинга окружающей среды;
- готовить предложения о выдаче обязательных предписаний, направленных на улучшение деятельности ведомственного и производственного АК и локального мониторинга ОС;
- вносить предложения о привлечении лиц к ответственности за нарушение законодательства Республики Беларусь об охране окружающей среды.

1.5. Межрайонные лаборатории аналитического контроля

Межрайонные лаборатории осуществляют свою деятельность в границах районов и городов (закрепленная территория), определенных решением областного комитета по согласованию с Минприроды.

Основные задачи лабораторий:

- осуществление государственного аналитического контроля в области охраны окружающей среды;
- организация и проведение мониторинга окружающей среды;
- осуществление контроля за деятельностью лабораторий, проводящих ведомственный и производственный аналитический контроль, локальный мониторинг окружающей среды.

Функции межрайонных лабораторий

Лаборатории в соответствии с возложенными на них основными задачами в пределах закрепленной территории:

- осуществляют государственный АК за количественными и качественными характеристиками сбросов в поверхностные и подземные воды ЗВ и эффективностью работы очистных сооружений;
- осуществляют государственный аналитический контроль за соблюдением установленных нормативов допустимых (временно согласованных) выбросов (ДВ) в атмосферный воздух от стационарных источников и эффективностью работы пылегазоочистных установок;
- осуществляют государственный аналитический контроль за выбросами в атмосферный воздух от передвижных источников;
- осуществляют контроль за загрязнением земель;
- определяют физико-химический состав отходов;
- осуществляют контроль качества топлива по экологическим параметрам;
- представляют необходимые материалы при подготовке документов для привлечения к ответственности юридических и физических лиц, нарушивших законодательство Республики Беларусь об охране окружающей среды;
- обеспечивают освоение и внедрение современных прогрессивных методов лабораторных исследований и измерений, регламентированных отечественной и международной нормативно-технической документацией, специализированного программного обеспечения;
- выполняют все виды испытаний (измерений) в соответствии с областью аккредитации и выдают официальные заключения об их результатах;
- обеспечивают объективность и достоверность результатов испытаний;
- определяют полноту и правильность программ и МВИ и вносят предложения по их совершенствованию;
- обеспечивают соответствие своей деятельности критериям аккредитации в течение всего срока, на который представлен аттестат аккредитации;
- готовят отчеты и информацию по вопросам компетенции лабораторий;
- обеспечивают сбор, обобщение, анализ и предоставление в областные комитеты на бумажных и электронных носителях в установленные сроки отчетной документации по утвержденным формам;
- проводят постоянную работу по повышению квалификации работников;

- участвуют в проведении мониторинга поверхностных вод, в том числе на трансграничных участках водных объектов в рамках международного сотрудничества на национальном и региональном уровнях;
- проводят наблюдения за кислородным режимом в водоемах рыбохозяйственного значения;
- участвуют в проведении мониторинга подземных вод;
- участвуют в проведении межлабораторных сличительных анализов с лабораториями, осуществляют иные функции в соответствии с законодательством Республики Беларусь.

1.6. Система аккредитации поверочных и испытательных лабораторий Республики Беларусь

Понятие «аккредитация» происходит от латинского слова «accrédere» – «доверять», то есть испытывать чувство уверенности в чьей-нибудь добросовестности, искренности, объективности, в правильности чего-нибудь.

До недавнего времени аккредитация рассматривалась исключительно как процедура назначения и приступления к исполнению своих обязанностей официального представителя одного государства или одной организации при другом государстве (организации).

С развитием сертификации аккредитация стала необходимым атрибутом допуска организаций к работам по сертификации и превратилась в самостоятельный вид деятельности (рис. 2).

Аккредитация (для целей сертификации) – процедура, посредством которой полномочный (авторитетный) орган официально признает возможность определенной организации выполнять конкретные работы – ее компетентность.

Главными объектами аккредитации в области сертификации являются органы по сертификации и испытательные лаборатории (центры). Эта процедура проводится в рамках определенной системы аккредитации.

Система аккредитации – система, обладающая собственными правилами процедуры и управления для осуществления аккредитации объектов. Основным участником системы аккредитации является аккредитующий орган.

Аккредитующий орган – орган, который управляет системой аккредитации и проводит аккредитацию в системе.

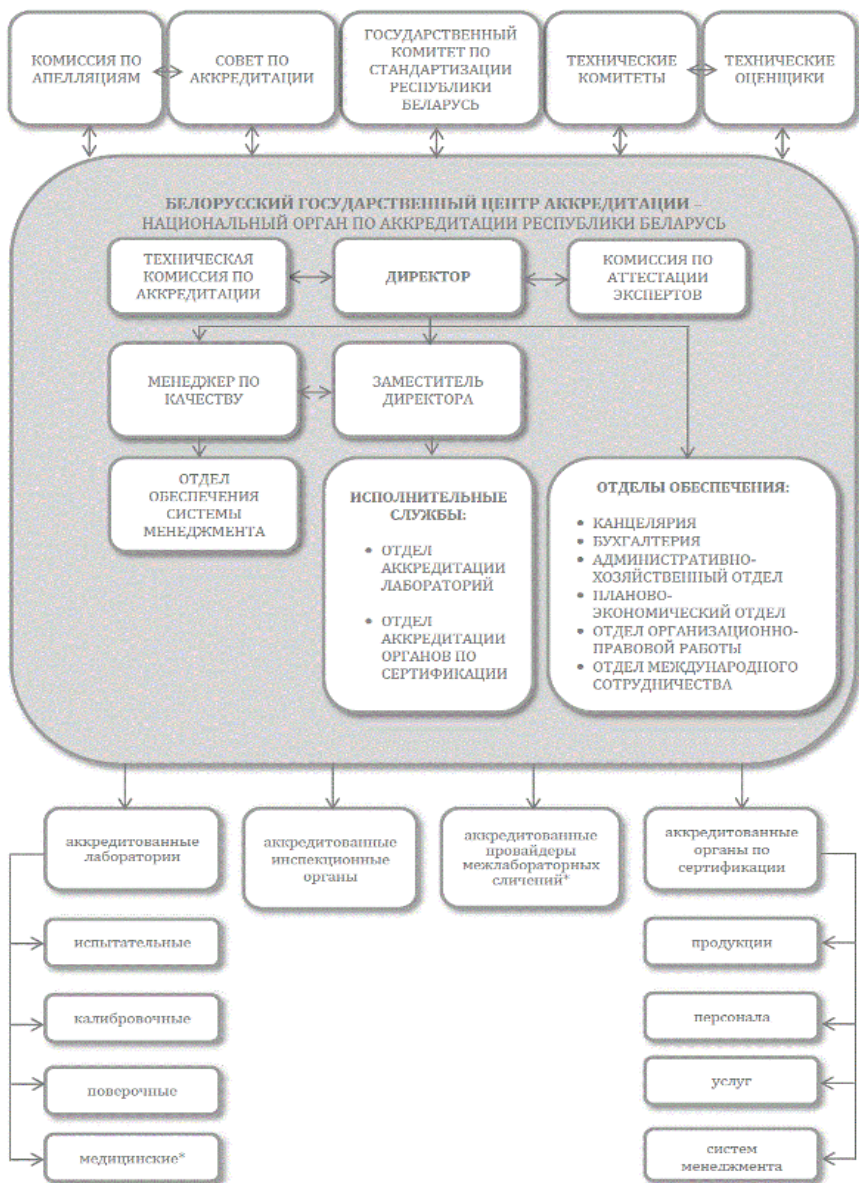
Объектами управления системы аккредитации является деятельность по аккредитации заявителей.

Работу, связанную с аккредитацией конкретной организации, выполняют эксперты по аккредитации.

Эксперт по аккредитации – лицо, осуществляющее все или отдельные функции, относящиеся к аккредитации соответствующих объектов, и обладающее компетентностью, признанной аккредитующим органом. Компетентность оценивается применительно к определенным объектам аккредитации (эксперт по аккредитации испытательных лабораторий, эксперт по аккредитации органов по сертификации и т. д.).

Аккредитация осуществляется по инициативе заявителя аккредитации. *Заявитель* (аккредитации) – организация, претендующая на аккредитацию и представившая письменную заявку об этом в аккредитующий орган. Заявитель может претендовать на аккредитацию своей организации в качестве органа по сертификации или испытательной лаборатории, или того и другого.

Предлагаемая заявителем сфера деятельности оформляется как область аккредитации. *Область аккредитации* – один или несколько видов работ, на выполнение которых аккредитована конкретная организация.



* данные схемы аккредитации находятся в стадии внедрения

Рис. 2. Национальная система аккредитации Республики Беларусь

Область аккредитации обычно включает объекты сертификации и (или) виды испытаний, нормативные документы, в соответствии с которыми проводится сертификация. Область аккредитации ограничивается определенными рамками объектов сертификации или испытаний, применяемыми нормативными документами и подтверждаемыми требованиями объектов сертификации или испытаний.

Критерии аккредитации – требования, которым должен отвечать объект аккредитации. Все критерии аккредитации сводятся к компетентности, беспристрастности и независимости и устанавливаются стандартами или другими нормативными документами.

Соответствие организации критериям аккредитации проверяют предварительно по документам, представленным заявителем, а затем – непосредственно в организации-заявителе аккредитации.

Экспертиза документов заявителя – анализ комплектности, содержания и оформления документов, представленных заявителем с целью определения их соответствия критериям и правилам аккредитации и оценки возможности аккредитации заявителя. *Экспертное заключение* – документ, содержащий результаты экспертизы документов, представленных заявителем на аккредитацию.

Аттестация – непосредственная проверка на месте объекта аккредитации с целью определения его соответствия установленным требованиям (критериям аккредитации). Аттестация является процедурой, предшествующей обобщающему анализу полученных доказательств и принятию решения по аккредитации (или отказу в аккредитации). *Программа аттестации* – документ, содержащий перечень вопросов к объекту аккредитации, способов проверки и исполнителей. *Акт аттестации* – документ, составляемый экспертами по аккредитации по результатам аттестации.

Аттестат аккредитации – документ, выданный по правилам системы аккредитации и удостоверяющий факт официального признания аккредитующим органом компетентности организации в определенной области деятельности (области аккредитации). *Срок действия аккредитации* – календарная продолжительность от даты регистрации аттестата аккредитации в реестре соответствующей системы аккредитации до установленной даты прекращения его действия. Возможность сохранения действия аккредитации в пределах срока действия аттестата аккредитации подтверждается по результатам инспекционного контроля.

Инспекционный контроль – проверка, проводимая аккредитующим органом с целью установления, что деятельность аккредитованного органа по сертификации или испытательной лаборатории (центра) продолжает соответствовать установленным требованиям.

Приостановление действия аттестата аккредитации – временное прекращение действия аккредитации при нарушении ее условий до выполнения корректирующих мероприятий в установленные сроки.

Отмена действия аттестата аккредитации – безусловное прекращение действия аккредитации при выявленных нарушениях критериев аккредитации.

Аккредитация на новый срок – аккредитация, проводимая в связи с истечением срока действия ранее выданного аттестата аккредитации.

Аккредитация осуществляется в соответствии с Законами Республики Беларусь:

- «Об обращениях граждан и юридических лиц» от 18 июля 2011 г. № 300-3;

- «Об оценке соответствия требованиям технических нормативных правовых актов в области технического нормирования и стандартизации» от 05.01.2004 № 269-3;

- «О техническом нормировании и стандартизации» от 05.01.2004 № 262-3;

- «Об обеспечении единства измерений» от 20.07.2006 № 163-3.

Правила аккредитации – нормативно-правовой акт, устанавливающий правила проведения аккредитации в Республике Беларусь. Утверждены Постановлением Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от 31 мая 2011 г. № 27 и внесены в Свидетельство о государственной регистрации Государственного предприятия «БГЦА» (Белорусский государственный центр аккредитации) как юридического лица Приказ Госстандарта № 118 от 30.08.2010 О деятельности БГЦА.

Основой Национальной системы аккредитации Республики Беларусь являются положения Закона Республики Беларусь от 5 января 2004 г. № 269-3 «Об оценке соответствия требованиям технических нормативных правовых актов в области технического нормирования и стандартизации».

В соответствии с Планом подготовки законопроектов на 2015 г., утвержденного Указом Президента Республики Беларусь от 13.02.2015 № 55, в ноябре 2015 г. разработан и внесен в Палату представителей Национального собрания Республики Беларусь проект новой редакции Закона Республики Беларусь «Об оценке соответствия техническим требованиям и аккредитации органов по оценке соответствия». БГЦА обеспечивает оценку, аккредитацию и периодический контроль испытательных, калибровочных и поверочных лабораторий. Правила аккредитации утверждены Постановлением Госстандарта от 31.05.2011 № 27. Аккредитованные испытательные и калибровочные лаборатории должны соот-

ветствовать требованиям СТБ ИСО/МЭК 17025, аккредитованные поверочные лаборатории – СТБ 941.3.

Аккредитация лабораторий – один из видов оценки соответствия. Признётся во всём мире как средство подтверждения компетентности лабораторий и обеспечивает доверие органов государственного управления, производителей и потребителей продукции к результатам испытаний, калибровки и поверки, осуществляемых в аккредитованных лабораториях.

Аккредитация лабораторий является добровольной, ее получение возможно для любых лабораторий, центров, предприятий и организаций.

Испытания, проведенные в аккредитованных лабораториях, признаются в рамках двухсторонних соглашений нотифицированными органами ЕС, что повышает экспортный потенциал республики.

Аккредитация – официальное признание правомочий осуществлять какую-либо деятельность в области сертификации.

Работа по аккредитации включает следующие основные этапы:

1. Представление заявки на аккредитацию и ее предварительное рассмотрение.
2. Экспертиза документов по аккредитации.
3. Аттестация заявителя.
4. Анализ всех материалов по результатам экспертизы и аккредитации.
5. Принятие решения об аккредитации или в отказе в аккредитации.
6. Последующий инспекционный контроль аккредитованной организации.

Аккредитацию осуществляет Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь в целях:

- подтверждения компетентности в проведении испытаний продукции в определенной области аккредитации,
- обеспечения доверия изготовителей и потребителей продукции к деятельности испытательных лабораторий,
- создания условий для взаимного признания результатов деятельности аккредитованных испытательных лабораторий на международном уровне.

Единство измерений в государстве – это основа доверия к результатам проводимых в республике измерений и испытаний продукции и их взаимному признанию.

Роль измерений велика в различных процедурах контроля продукции, а точность измерений имеет решающее значение при принятии решения о соответствии или несоответствии продукции установленным требованиям.

Систематизирующим законодательным актом обеспечения единства измерений внутри страны, а также во взаимоотношениях Республики Беларусь с зарубежными странами является Закон Республики Беларусь «Об обеспечении единства измерений» и Закон Республики Беларусь от 20 июля 2006 г. № 163-З «О внесении изменений и дополнений в Закон Республики Беларусь «Об обеспечении единства измерений».

Испытательные лаборатории, допущенные к проведению официального контроля, должны проходить аккредитацию в соответствии со стандартом ИСО 17025.

Лаборатории обязаны доказывать свою компетентность, участвуя в соответствующих программах проверки квалификации и межлабораторных сличениях (регулярно и успешно).

Такие требования связаны с необходимостью обеспечения надлежащего качества и *сопоставимости результатов испытаний, полученных в разных лабораториях*, в целях эффективного использования ресурсов (рабочее время специалистов, дорогостоящее лабораторное оборудование и реагенты), направленных на проведение испытаний и исключающих дополнительные затраты на необходимость перепроверки результатов испытаний.

Сопоставимое качество результатов испытаний составляет основу для их взаимного признания как в рамках одного государства, так и в разных странах.

Глава 2. Общая схема анализа

Общую схему анализа (аналитического цикла) можно представить в виде классического алгоритма: общая постановка задачи, постановка конкретной аналитической задачи, выбор принципа, метода, методики анализа, пробоотбор, пробоподготовка, измерение, обработка результатов, выводы, отчет (рис. 3).

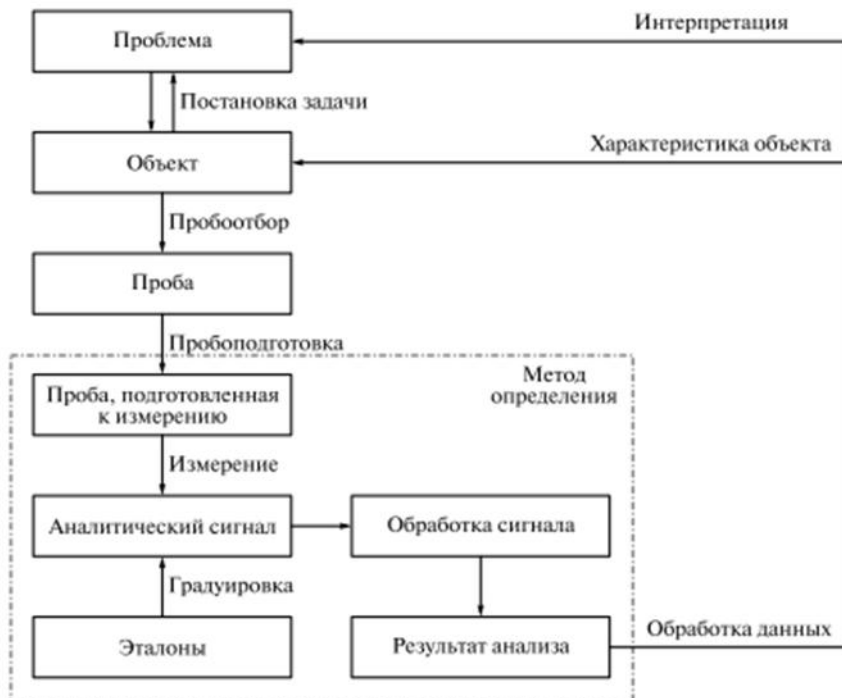


Рис. 3. Общая схема анализа

2.1. Общая постановка задачи

Общая постановка задачи часто находится вне компетенции аналитика. Например, ситуация. Молодой человек был задержан на дискотеке в тот момент, когда он держал в руках упаковку с наркотиком. Ставится задача: извлек ли он упаковку из своего кармана или только что приобрел у наркоторговца? В 1-ом случае – это хранение и сбыт наркотиков (уголовная статья), во 2-ом – купил для разового собственного употребления (административная статья). Результатом обсуждения задачи между заказ-

чиком (в данном случае следователем) и аналитиком должно явиться ясное понимание общей основы предстоящей аналитической процедуры

Постановка конкретной аналитической задачи. Клиент и аналитик должны определиться с предметом исследования: что необходимо определить и что возможно определить. На этом этапе необходимо получить ответы на ряд вопросов:

1. Что представляет собой объект анализа, что нужно определить: молекулярный, элементный состав, или функциональные группы?

2. Качественный или количественный анализ требуется? Требования к точности анализа.

3. Какое количество материала доступно для анализа? Каковы примерные содержания определяемых компонентов?

4. Что представляет собой матрица образца?

5. Достаточно ли определить один компонент или требуется многокомпонентный анализ?

6. В какие сроки требуется провести анализ?

7. Единичный анализ или растянутая во времени серия?

8. Непрерывный или дискретный анализ?

9. Деструктивный или недеструктивный анализ?

Этот перечень вопросов не является исчерпывающим. Он призван лишь показать, в каком русле должен происходить диалог между заказчиком и аналитиком, чтобы выстроить адекватную поставленной задаче оптимальную схему анализа.

Принцип, метод и методика анализа

Принцип анализа – это зависимость аналитического сигнала от внутреннего содержания образца. Аналитический сигнал реализуется через взаимодействие известного явления с веществом. Например, взаимодействие электромагнитного излучения с веществом в спектроскопических методах анализа или электрического тока в электрохимических методах.

Метод анализа характеризует ход анализа с точки зрения его важнейших стадий:

- условия транспортировки и хранения проб;
- пробоотбор и пробоподготовку;
- условия измерения аналитического сигнала;
- способы обработки экспериментальных данных безотносительно к конкретному объекту.

Методы анализа, применяемые в различных областях деятельности, разнообразны – гравиметрический, титриметрический, фотометрический,

• масс-спектрометрический, потенциометрический, вольтамперометрический,

• кулонометрический, хроматографический, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый, рентгеноструктурный, активационный и др.

Методика анализа – это полное описание всего хода анализа. В форме подробных прописей оговариваются все детали отдельных стадий.

В рамках одного метода анализа существуют многочисленные методики определения конкретных компонентов в различных пробах.

Методика выполнения измерений (МВИ) — это совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов с известной погрешностью.

Требования к методикам выполнения измерений

Методики выполнения измерений должны обеспечивать контролепригодность с учетом требований к точности параметров и их инструментальной доступности на объекте. При возможности использования конкурирующих МВИ следует выбирать не ту методику, которая обладает самой высокой точностью, а такую, которая требовала бы наименьших затрат с учетом имеющихся материальных ресурсов, либо позволяла минимизировать затраты на проектирование процессов измерений при необходимости приобретения и/или разработки новых средств измерений.

Общие требования, предъявляемые к методике выполнения измерений:

1. Обеспечение требуемой точности измерений.
2. Обеспечение экономичности измерений.
3. Обеспечение безопасности измерений.
4. Обеспечение представительности (валидности) результатов измерений.

Идеальным результатом измерения является истинное значение физической величины, которое получить **невозможно**. Поэтому оптимальным результатом измерения будет являться такой, который может адекватно заменить недостижимое истинное значение.

Точность является необходимым условием для использования результатов измерений. Обеспечение точности измерений заключается в установлении требуемого соотношения допустимой погрешности измерений $[\Delta]$ и значения предела реализуемой в ходе измерений погрешности Δ :

$$\Delta \leq [\Delta].$$

Экономичность измерений – не абсолютное требование. По экономичности можно сравнивать только конкурентоспособные МВИ, гарантирующие необходимую точность. При оценке экономичности измерений учитывают производительность и себестоимость измерительной

операции, необходимую квалификацию оператора, наличие конкурирующих СИ и др.

Безопасность измерений. Анализируют опасности, связанные с измеряемым объектом, а также те, которые могут нести средства измерений. Опасны такие явления, связанные с измеряемыми величинами, как высокие давления, механические и электрические напряжения, сила электрического тока, радиоактивность и многие другие. Источниками опасности применяемых средств измерений могут быть используемые для измерительных преобразований подвижные механические элементы, высокие давления и электрические напряжения, когерентные пучки оптических частот и другие энергетически насыщенные явления.

Представительность (валидность) результатов многократных измерений одной и той же величины связано с числом измерений и с выбранной доверительной вероятностью. Представительными можно считать результаты, которые позволяют создать адекватную модель контролируемого объекта по измеряемым параметрам.

При многократных измерениях одной и той же величины представительность результата измерений обусловлена его *достоверностью* и связана с числом наблюдений при измерениях. Чем больше (в разумных пределах) наблюдений в серии, тем более четко проявляются систематические составляющие погрешности измерений и тем достовернее становятся статистические оценки средних квадратических значений и границ случайной погрешности. Представительность результата измерений при многократных наблюдениях одной и той же величины зависит также от выбранной доверительной вероятности.

Уровень представительности тем выше, чем больше вероятность накрытия истинного значения полученной в ходе измерений интервальной оценкой.

Выбор конкретной МВИ начинают с проверки удовлетворения главных требований – обеспечения достаточной точности и представительности.

Затем сопоставляют МВИ по неметрологическим свойствам (производительность, себестоимость измерений, уровень безопасности и др.). Выбор зависит от конкретных требований и ресурсов, в соответствии с которыми и определяют критерии для оценки конкурентоспособных МВИ.

Учет методик выполнения измерений

Учет МВИ проводится в целях обеспечения единства измерений в области охраны ОС на основании статьи 29 Закона Республики Беларусь от 26 ноября 1992 г. «Об охране окружающей среды». Осуществляет учет ГУ «Республиканский центр аналитического контроля в области охраны окружающей среды».

Метрологические основы контроля качества аналитических работ

Количество информации, извлекаемой из данных анализа, определяется их *достоверностью*, то есть степенью соответствия полученного содержания компонента в анализируемом веществе действительному.

«Всякий экспериментальный результат следует рассматривать как приближение к оценке количества, которое остается неизвестным»

Основная характеристика достоверности результатов анализа – *погрешность*.

Погрешность результата определения выражается разницей между результатом определения и истинным содержанием определяемого компонента.

Погрешности результатов измерений имеют различное происхождение. В связи с этим необходимо установить природу и тип погрешностей, влияющих на результат анализа.

Достоверность результатов анализа

Основной характеристикой достоверности результатов анализа является погрешность. Погрешность результата определения выражается разницей между результатом определения и истинным содержанием определяемого компонента.

Погрешности результатов измерений имеют различное происхождение. В связи с этим необходимо установить природу и тип погрешностей, влияющих на результат анализа.

2.2. Типы погрешностей

1. Систематическая погрешность – это составляющая погрешности измерения, остающаяся постоянной или закономерно изменяющаяся при повторных измерениях одной и той же величины и не устранимая путем усреднения результатов многократных измерений (определений). Она вызывается факторами, действующими одинаковым образом при многократном повторении одних и тех же определений: отсев мелких фракций при отборе проб, влияние мешающих определению элементов в ходе анализа, неправильная калибровка прибора и т. д.

2. Случайная погрешность (или отклонение) – это составляющая погрешности измерения, изменяющаяся случайным образом при повторных измерениях. Алгебраическая сумма случайных погрешностей стремится к нулю при увеличении числа измерений (определений). Они могут быть вызваны как неконтролируемыми случайными факторами, действие которых неодинаково в каждом измерении, например, влияние температуры окружающей среды на ход анализа, колебание воздуха при

взвешивании, так и контролируемые случайными факторами, например, исполнители, приборы и т. д.

3. Грубая погрешность измерения (грубый промах) – это такая погрешность измерения, которая существенно превышает ожидаемую при данных условиях. Источником их является грубое нарушение условий проведения измерения. Например, загрязнение пробы, проведение анализа не по инструкции и т. д.

2.3. Метрологические характеристики аналитических методик

Эти понятия лежат в основе метрологической оценки аналитических измерений и контроля за ходом аналитического процесса

Правильность методики анализа характеризуется отклонением среднего результата большого числа измерений от надежно установленного (действительного) содержания компонента в пробе. Чем меньше систематическая погрешность, тем выше правильность анализа.

Воспроизводимость методики анализа характеризуется рассеянием результатов анализа относительно их среднего значения. В общем случае различают внутрилабораторную воспроизводимость (за длительный и короткий промежуток времени) и межлабораторную воспроизводимость.

Точность измерений. Качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины. Это понятие включает в себя понятие правильности и воспроизводимости анализа. Метрологического значения не имеет, употребляется для характеристики качественного признака результата (точный анализ – неточный).

Достоверность результата определяется вероятностью, с которой результат (или параметр) попадает в определенный интервал, содержащий истинное значение. Так, например, среднее значение более достоверно, чем единичное измерение.

Предел обнаружения – минимальное содержание, начиная с которого аналитический сигнал значимо превосходит фоновый шум.

Чувствительность методики анализа – это отношение прироста аналитического сигнала к вызывающему его приросту содержания определяемого компонента. Под «чувствительностью» понимают возможность обнаружения или определения при помощи данной методики малых содержаний вещества («методика высокочувствительна» – это значит, что она позволяет работать в области очень низких концентраций). Характеристикой чувствительности является коэффициент чувствительности (S) – мера изменения аналитического сигнала (а. с.) Y при изменении концентрации C :

$$S = dY/dC$$

Диапазон измеряемых содержаний – область содержаний определяемого компонента, для которой нормированы допускаемые погрешности анализа.

Предел определяемых содержаний – наибольшее или наименьшее значение диапазона определяемых содержаний.

Воспроизводимость – характеристика разброса результатов измерений относительно среднего значения. В качестве меры воспроизводимости используют выборочное стандартное отклонение (S):

$$S = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2}.$$

Относительное стандартное отклонение $S_r = S/\bar{X}$ (или в % $S_r * 100$); дисперсия $V = S^2$.

Условия анализа и воспроизводимость результатов

Существуют три основных типа условий, различающихся по степени строгости их контроля:

1. Работа в максимально строго контролируемых условиях. Это означает выполнение серии анализов в одной и той же лаборатории, на одной и той же аппаратуре, одним и тем же человеком и, что немаловажно, в течение как можно более короткого промежутка времени (максимум в течение одного дня). Воспроизводимость, рассчитанная применительно к таким условиям, носит специальное название *сходимость или повторяемость*.

2. Выполнение серии анализов в одной лаборатории, на одном оборудовании, но разными операторами и в разные дни. В этом случае воспроизводимость называется *внутрилабораторной* (по современной терминологии – промежуточной прецизионностью). Внутрилабораторная воспроизводимость ниже, чем сходимость (соответствующее значение S_r).

3. Выполнение серии анализов в разных лабораториях, на разном оборудовании, разными людьми и в разное время – варьирование условий выполнения методики в максимально широких пределах. Соответствующая воспроизводимость называется *межлабораторной* (по современной терминологии – просто воспроизводимостью).

Если методику предполагается применять повсеместно, то именно *межлабораторная воспроизводимость* (а не внутрилабораторная и тем более не сходимость!) является реальной характеристикой возможного разброса результатов анализа. Поэтому для всех официально рекомендуемых или предписываемых (аттестуемых, стандартизуемых) методик

обязательно проводится *межлабораторное исследование* – испытание методики в различных лабораториях и оценка ее межлабораторной воспроизводимости.

В силу большого практического значения межлабораторной воспроизводимости в современных нормативных документах именно этот вид воспроизводимости именуется просто воспроизводимостью (без какого-либо дополнительного определения).

Предел обнаружения $C_{min,P}$ – наименьшее содержание, при котором можно обнаружить присутствие компонента с заданной доверительной вероятностью. Статистическими методами доказано, что количественно предел обнаружения можно определить по формуле:

$$C_{min,P} = \frac{3 \cdot S_{фон}}{S},$$

где $S_{фон}$ – стандартное отклонение аналитического сигнала фона;

S – коэффициент чувствительности.

Избирательность (селективность) метода (методики) – это возможность определить нужные компоненты без помех со стороны других присутствующих компонентов.

Высокой избирательностью характеризуются ионометрия, атомная абсорбция, ферментативные методы. Очень важно иметь возможность определять многие компоненты одновременно из одной пробы (универсальность метода). Например, хроматография, АЭС с ИСР, многие виды вольтамперометрии.

Экспрессность. Требование к скорости проведения анализа – одно из основных требований при выборе метода или методики анализа. Например, при конверторной плавке стали, продолжающейся 15–30 мин, неоднократно определяют содержание элементов, т. е. каждый анализ должен занимать лишь несколько минут. Наиболее продолжительная стадия – это пробоподготовка, а не измерение аналитического сигнала.

Стоимость анализа. Методы различны по стоимости аппаратурного оформления и используемых реактивов. Наиболее высока стоимость в методах многоэлементных, избирательных, чувствительных (нейтронно-активационный анализ, хромато-масс-спектрометрия, ЯМР-, ЭПР-спектрометрия, АЭС с ИСП).

Важным является человеческий фактор – квалификация аналитика и соответствующая оплата труда. При прочих равных условиях для решения поставленной задачи следует выбирать наиболее дешевые метод и методику проведения анализа.

Автоматизация анализа – компьютеризация, создание автономных анализаторов.

Методика метрологического контроля

Методы контроля предназначены для оценки качества аналитических определений при массовой работе. Предполагается при этом, что все аналитические методики, используемые в лаборатории, прошли предварительно метрологическую оценку как при их разработке, так и на стадии внедрения. Однако любая методика анализа может дать неудовлетворительные результаты при его плохом, нетщательном выполнении.

Все аналитические методики должны постоянно находиться под контролем!

Выделяют два вида метрологического контроля: внутрिलाбораторный и внешний лабораторный контроль

Внутрिलाбораторный контроль воспроизводимости основан на методах выборочного контроля качества. Доказано, что хороший выборочный метод, по которому контролируется лишь небольшая часть контролируемой партии, создает представление о качестве работ не намного хуже, чем 100-процентный контроль.

Внутрिलाбораторный контроль обеспечивает выдачу данных количественного анализа партии рядовых проб с точностью (воспроизводимостью) не хуже регламентируемой допусками внутрिलाбораторного контроля соответствующей категории анализа, причем результаты анализа могут содержать в среднем 6,5 % статистически расходящихся, то есть не укладывающихся в допуск, индивидуальных результатов анализа, но не более 7 % (приемочный уровень качества).

Внутрिलाбораторный контроль служит одним из средств оценки качества работы лаборатории в целом (оценивается относительным числом или процентом забракованных партий анализа к общему числу партий, проанализированных лабораторией).

Внешний контроль предназначен для оценки правильности результатов – точнее, для оценки систематических расхождений между результатами определений, произведенных либо в разных лабораториях, либо по разным методикам.

Систематические расхождения оцениваются по величине средних разностей между данными основной и контролирующей лабораторий или между данными основной и контрольной методик.

На внешний лабораторный контроль направляют пробы, прошедшие внутренний лабораторный контроль и имеющие, следовательно, два результата анализа.

Измерение

Измерение. Для получения аналитической информации подготовленную пробу подвергают измерению в соответствии с принципом, ле-

жащим в основе выбранного метода. Для этого измеряют аналитический сигнал – это среднее из измерений физической величины, функционально связанной с содержанием определяемого компонента.

При этом следует учитывать фоновый аналитический сигнал (примеси, мешающие компоненты, шумы аппаратуры), который вносит вклад в общий сигнал. Фоновый аналитический сигнал учитывается при проведении контрольного (холостого) опыта, когда через все стадии анализа проводится проба, не содержащая определяемого компонента.

Затем рассчитывают содержание компонента с использованием функциональной зависимости (аналитический сигнал – содержание: $y = f(x)$), которая устанавливается расчетным или опытным путем и может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика.

Абсолютные и относительные методы

Различают абсолютные и относительные методы.

Абсолютные методы – концентрацию определяют при помощи фундаментальных физических постоянных и законов, например, законы электролиза в кулонометрии и электрогравиметрии, молярные массы и соотношения стехиометрии в титриметрии и гравиметрии.

Абсолютные методы не нуждаются в градуировке.

В *относительных методах* (их большинство) параметры градуировочной функции устанавливают экспериментально. Обычно при этом используют методы градуировочного графика, стандартов или добавок.

Глава 3. Пробоотбор. Требования, предъявляемые к отбору проб исследуемого материала

3.1. Понятие пробы

Задача количественного анализа – определение содержания элементов в анализируемом материале.

Главное требование – результаты должны отражать истинное содержание данных элементов. Достигнуть этого можно только в том случае, если все операции анализа выполнены правильно.

При аналитическом исследовании выполняется ряд последовательных равнозначных операций, в результате чего получают достоверные данные по качественному и количественному составу материала.

Любое аналитическое определение включает четыре этапа:

- 1) пробоотбор;
- 2) пробоподготовка.
- 3) собственно химический анализ;
- 4) статистическая обработка результатов анализа.

При правильном выборе метода анализа достоверность результатов химического анализа зависит от правильного отбора пробы и ее подготовки для анализа, поскольку погрешности, допущенные на этих этапах, приводят к искажению конечных результатов анализа даже при самом тщательном выполнении этого этапа исследования.

Работа при любом аналитическом исследовании начинается с отбора проб. Необходимость пробоотбора объясняется тем, что при исследованиях объектов окружающей среды, добыче полезных ископаемых или в производственных процессах, участвуют большие партии материалов, нередко в десятки или сотни тонн. В лабораторию для анализов направляют сравнительно небольшие количества этих материалов массой не более 1–2 кг. Анализу же подвергается еще гораздо меньшее количество материала.

Поэтому возникает необходимость во взятии из огромной массы исследуемого объекта небольшого его количества для проведения этапа химического определения состава, то есть необходимо провести отбор так называемой средней пробы.

Понятие **проба** подразумевает *представительную* часть исследуемого объекта.

Основное требование к пробе – это ее представительность, то есть химический состав пробы и всего исследуемого объекта должны быть идентичными. Представительная проба должна адекватно отражать общий состав анализируемого объекта с учетом особенностей распределения всех компонентов (информация, полученная от пробы, должна

в математическом смысле точно отражать информацию, заложенную в объекте исследования). При строгом математическом подходе последнее требование выполнимо, когда анализируют весь исследуемый материал или когда объект однороден по химическому составу.

Для однородного материала достаточно взять в любом месте объекта любое количество этого материала и провести анализ. На практике этому условию удовлетворяют лишь хорошо перемешанные газы или жидкости (однородные смеси).

Во всех остальных случаях исследуются самые разнообразные объекты, которые сильно различаются по своей однородности (горные породы, полезные ископаемые, продукты и отходы металлургических и химических производств, вторсырье, воздух, природные и сточные воды, почвы, сельскохозяйственные продукты, объекты медицинских и биологических исследований, лекарственные препараты и др.).

Пробы, как правило, лишь в большей или меньшей степени приближаются к представительным

В любом случае проба, взятая для анализа, *должна отражать типичные условия места и времени ее взятия*. Отбор пробы, а также последующие хранение, транспортировка, пробоподготовка и аналитическая работа с ней должны проводиться так, чтобы не произошло заметных изменений в содержании определяемых компонентов (загрязняющих веществ) или в свойствах содержащей ее среды (тары).

Соответствие составов пробы и исследуемого объекта определяет качество пробы, которое зависит от ряда факторов: состава и гомогенности объекта, размеров объекта и пробы, выбранного метода пробоотбора, числа отобранных проб, разложения или загрязнения проб, метода пробоподготовки (гомогенизация пробы, уменьшение ее размера).

Проба должна сохранить те свойства объекта, которые он имел в момент отбора, или же изменять эти свойства идентично объекту.

Значение *пробоотбора трудно переоценить*. При неправильно проведенной операции пробоотбора результат анализа, как бы точно и аккуратно он ни был затем произведен, может быть отнесен только к анализируемому количеству пробы, но не ко всей массе исследуемого материала, и в результате анализа такой пробы создается неверное представление о химическом составе исследуемого материала или объекта.

Несоответствие результатов анализа действительному составу объекта может повлечь неверные решения.

При выполнении аналитического исследования этап пробоотбора имеет особо важное значение и является его «большим» местом.

Процесс взятия представительной пробы затруднен из-за того, что для отбора такой пробы нет универсального правила.

Методы отбора проб разнообразны и зависят от *агрегатного состояния материала, характера материала, степени его однородности*.

Методика пробоотбора определяется задачей анализа, которая может состоять в определении среднего содержания одного или нескольких компонентов в объеме объекта, установлении распределения компонентов в пространстве (по глубине слоя) или во времени (например, в ходе технологического процесса в реакторе).

Регламент методики пробоотбора (конкретные операции, их число) зависит от требований по достоверности установления химического состава объекта анализа.

При взятии пробы необходим учет всех факторов. Поэтому для каждого конкретного материала разработаны правила и приемы пробоотбора.

Правила, включающие способ отбора, вид пробоотборника, глубину его погружения, число точек отбора, размер проб и другие детали, устанавливают ГОСТ, ТКП и специальные инструкции для данного объекта. Отбор проб необходимо производить в точном соответствии с нормативными документами (НД).

Виды проб

Отбор проб при анализе материала, представленного в больших количествах (вода, почвы, руда, уголь, шлак и др.), начинают с составления *генеральной* (первичной, начальной, общей, суммарной, объединенной, исходной) **пробы**. Генеральную пробу, характеризующую данную партию материала, получают объединением необходимого числа точечных (разовых, частных, единичных) проб (рис. 4).

Точечная проба – это часть объекта, которую отбирают за один прием (за одну операцию) из разных точек и из различных по глубине слоев в определенный момент времени. Она характеризует качество материала в одном месте или на определенном уровне. Это наиболее трудоемкая и сложная часть процесса пробоотбора. Масса отобранной генеральной пробы всегда бывает значительной (несколько сотен кг или 2–3 % общего количества материала), ее подвергают разделке (операции дробления, перемешивания, сокращения) по определенным правилам.

При использовании одного или нескольких циклов разделки получают *промежуточные* (или частичные) средние пробы, которые разделяют таким же образом как и генеральную пробу, в результате чего масса их последовательно уменьшается до тех пор, пока не будет получена *готовая* (средняя, сокращенная, товарная) проба.

Путем сокращения готовой пробы получают *лабораторную* (паспортную, сертификатную) пробу, предназначенную для проведения всех видов лабораторных испытаний и контрольную (арбитражную, архивную,

дубликатную, резервную) пробу, которую хранят на случай проведения повторных, арбитражных или других контрольных испытаний.

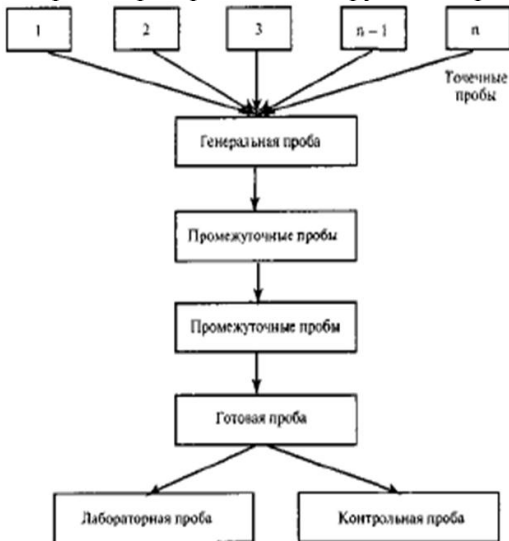


Рис. 4. Виды проб

Лабораторная (или паспортная) проба – это конечная промежуточная проба или сокращенная генеральная проба, поступающая в лабораторию для анализа. Состав ее должен быть тождествен среднему составу как всех промежуточных и генеральной проб, так и всей партии опробуемого материала. В зависимости от назначения масса лабораторной пробы различна. В среднем она колеблется от 0,5 до 2 кг.

Приготовление аналитической пробы



Рис. 5. Сушильный шкаф

Из лабораторной пробы готовят аналитическую пробу. Лабораторную пробу осматривают и регистрируют в журнале, просушивают при комнатной температуре либо в сушильном шкафу (рис. 5), после чего подвергают дальнейшей обработке. Одна из целей обработки заключается в получении материала такой степени гомогенности, чтобы любая небольшая порция, взятая для анализа, была идентична по составу любым другим порциям.

Для этого лабораторную пробу измельчают до требуемого анализом размера частиц, перемешивают и сокращают. Измельчение проводят в стальной, фарфоровой, яшмовой или агатовой ступке (рис. 6). Затем

просеивают через набор сит с постепенно уменьшающимися размерами отверстий.



Рис. 6. Ступка с пестиком

Измельчение считается законченным, когда полученный порошок втирается в поры пальцев как пудра, не давая ощущения, что в нем содержатся крупные частицы. Степень измельчения пробы имеет большое значение для полноты ее вскрытия: чем мельче проба, тем быстрее и полнее ее можно перевести в раствор обработкой кислотами или сплавлением. В свою очередь, полное разложение пробы является необходимым условием получения воспроизводимых результатов анализа.

Разделка проб жидкостей состоит только в хорошем перемешивании лабораторной пробы взбалтыванием и отборе необходимого количества пробы для анализа.

Хранение проб

Пробы хранят в условиях, исключаящих воздействие света, влаги, кислорода и диоксида углерода, которые могут вызвать изменения в пробах.

При хранении растворов может происходить сорбция компонентов пробы стенками сосуда из-за протекающих в растворе процессов гидролиза или образования нерастворимых соединений (выпадение осадков).

Для предотвращения порчи проб используют подкисление раствора или добавление комплексантов, если они не мешают последующему ходу анализа. Существуют и другие способы консервации проб. Биологические материалы (кровь, ткани, моча) и скоропортящиеся продукты, если их анализируют не сразу, хранят в холодильнике.

Если в пробе при хранении происходят изменения, то устанавливают срок годности пробы, анализируя ее периодически в течение определенного времени и наблюдая за изменением состава.

Пробы газов не хранят.

3.2. Организация контроля качества воды

Контроль качества воды любого типа и отбор проб воды регламентируется стандартами. Пункты контроля качества водоемов и водотоков подразделяются на I, II, III и IV категории. Категории пунктов и их расположение определяют с учетом комплекса факторов: народохозяй-

ственного значения водного объекта, качества воды, размера и водности водотока, количество жителей в населенном пункте и других факторов.

Пункты контроля включают один или несколько створов.

Створ – поперечное сечение водоема или водотока, в котором производится комплекс работ для получения данных о составе и свойствах воды.

Створы устанавливаются с учетом:

- гидрометеорологических и морфологических особенностей водоема или водотока, расположения источников загрязнения,
- объема и состава сбрасываемых сточных вод,
- интересов водопользователей.

Два и более створа устанавливаются на водотоках при наличии *организованного сброса* сточных вод, при отсутствии организованного сброса сточных вод устанавливают по одному створу. Один из них располагают на расстоянии 1 км выше от источника загрязнения, вне зоны его влияния, другие – ниже источника загрязнения.

При выборе створа ниже источника загрязнения необходимо, чтобы он был расположен в месте достаточно полного смешения сточных вод с водой водотока. При наличии группы источников загрязнения верхний створ располагают выше первого источника, нижний – ниже последнего.

Границу зоны загрязненности (той части водоема, в которой нарушены нормы качества воды по одному или нескольким показателям) устанавливают по размерам максимальной зоны загрязненности, определенной расчетным путем и уточненной при проведении обследования водоема.

На водоемах с умеренным и замедленным водообменом один створ устанавливают в не подверженной загрязнению части водоема, другой совмещают со створом сброса сточных вод; остальные створы проходят параллельно, по обе стороны от створа сброса сточных вод (не менее двух – на расстоянии 0,5 км ниже места сброса сточных вод и непосредственно перед местом сброса).

При выборе точного места отбора необходимо, чтобы проба была *репрезентативной* (адекватной водному объекту в данном месте), то есть вода должна быть отобрана в створе полного смешения по вертикальному и горизонтальному профилям.

Все предполагаемые места отбора на водном объекте должны быть изучены на предмет однородности по поперечному сечению в месте отбора проб. Это осуществляется путем отбора проб через интервалы по поперечному сечению на различных глубинах.

Отобранная проба воды содержит по сохранности три типа показателей:

1) консервативные, длительно сохраняющиеся (хлориды, сульфаты и т. д.);

2) не консервативные, сохраняющиеся ограниченное время (биогенные элементы, ионы металлов);

3) не сохраняющиеся (БПК, растворенный кислород и т. д).

Время доставки пробы не должно превышать 24 час. для 1 и 2 типов показателей.

Задачи отбора проб определяют содержание следующих программ:

1) *программы контроля качества* включают контроль концентрации веществ и характеристик состава и свойств воды на соответствие ПДК ЗВ и (или) ДС. Чаще всего используются службами государственного контроля и надзора;

2) *программы характеристики качества* включают определение значений ряда параметров за данный период времени. Программы могут быть эпизодическими – на конкретное исследование, краткосрочными (для редких, но систематических наблюдений) и долгосрочными (для систематических регулярных наблюдений). Краткосрочные и долгосрочные программы также имеют исследовательский характер и являются основой оценки состояния изучаемого объекта;

3) *программы исследования причин загрязнения* направлены на определение источников загрязнения, концентраций загрязняющих веществ и их поведения в водном объекте.

Все виды программ должны включать установление перечня характерных параметров, методов их анализа и программу отбора проб. Она включает установление местонахождения пунктов отбора проб, периодичность отбора проб, виды проб, способы отбора, устройства для отбора, способы обработки проб.

Предварительные исследования

Качество воды в водных объектах непостоянно во времени. Чем большее количество проб использовалось для определения значений параметров, тем уже будут пределы возможных различий между наблюдаемыми и истинными значениями.

Непостоянство качества воды обусловлено количественными изменениями концентрации веществ, поступающих в водный объект. Изменения могут быть вызваны естественными причинами или являться результатом деятельности человека, могут носить циклический или случайный характер.

Для установления частоты отбора проб необходимы предварительные исследования, включающие на 1 этапе сбор информации о влияющих на качество воды факторах, а также о требованиях, предъяв-

ляемых к качеству воды в данном месте. Если данных недостаточно, проводят исследование, полная схема которого следующая:

- 1) еженедельный отбор проб в течение года;
- 2) ежедневный отбор проб непрерывно в течение недели каждую 13-ю неделю (четыре периода отбора в течение года);
- 3) отбор проб каждый час в течение суток с периодичностью 13 недель (четыре периода в течение года, 24 пробы за период);
- 4) отбор проб каждые четыре часа в течение недели с периодичностью 13 недель (42 пробы за период).

Используя данную схему, можно получить статистические характеристики годовых, квартальных, ежедневных и месячных распределений. Эти варианты исследования рекомендуются для рек, которые подвержены наибольшему изменению. Для озер рекомендуются следующие варианты предварительного исследования: пять последовательных дней в самое теплое время года; пять последовательных дней каждые 13 недель.

Пункты контроля

Пункты контроля категории 1 расположены на средних, больших водоемах или водотоках, имеющих важное народнохозяйственное значение:

- в районах городов с населением свыше 1 млн. жителей;
- в местах нереста и зимовья особо ценных видов промысловых организмов;
- в районах повторяющихся аварийных сбросов загрязняющих веществ и заморных явлений среди водных организмов;
- в районах организованного сброса сточных вод при высокой загрязнённости воды.

Пункты контроля категории 2 располагаются на водоемах и водотоках:

- в районах городов с населением от 0,5 до 1,0 млн жителей;
- в местах нереста и зимовья ценных видов промысловых организмов;
- на важных для рыбного хозяйства предплотинных участках рек;
- в местах организованного сброса дренажных сточных вод с орошаемых территорий и промышленных сточных вод;
- при пересечении реками государственной границы;
- в районах со средней загрязнённостью воды.

Пункты контроля категории 3 располагают на водоемах и водотоках:

- в районах городов с населением менее 0,6 млн жителей;
- на замыкающих участках больших и средних рек;
- в устьях загрязненных притоков больших рек и водоемов;

– в районах организованного сброса сточных вод при низкой загрязнённости воды.

Пункты категории 4 располагают на незагрязненных участках водоемов и водотоков, а также на водоемах и водотоках, расположенных на территории государственных заповедников и природных национальных парков, являющихся уникальными природными образованиями.

3.3. Принципы отбора проб воды

В системе охраны окружающей среды и здоровья населения проблема контроля качества воды занимает особое, определяющее место (табл. 1). *Пробоотбор воды* – важная стадия анализа, от которой зависит правильность аналитической оценки загрязнений воды и принятия соответствующего решения.

Приемы взятия проб воды должны обеспечить возможно более полное сохранение первоначального состава (представительность!) и предохранить пробу от возможных загрязнений. Погрешности, возникающие вследствие неправильного отбора пробы, в дальнейшем исправить нельзя.

Условия отбора проб разнообразны и регламентируются соответствующими государственными и международными стандартами.

Методики пробоотбора различны для вод из открытых водоемов, грунтовых вод, сточных вод, атмосферных осадков и т. д. При отборе проб вод разных типов следует соблюдать следующие главные принципы:

1) проба воды, взятая для анализа, должна отражать условия и место ее отбора;

2) отбор пробы, хранение, транспортировка и работа с ней должны проводиться так, чтобы не произошло изменений в содержании определяемых компонентов или в свойствах воды;

3) объем пробы должен быть достаточным и соответствовать применяемой методике анализа.

Международной организацией по стандартизации (ИСО — International Standard Organization) установлены виды отбора проб воды.

Проба воды – определенный объем воды, отобранный для исследования её состава и свойств.

Цель отбора проб – получение дискретной пробы, отражающей качество исследуемой воды. Отбор проб проводят для:

1) исследования качества воды для принятия корректирующих мер при обнаружении изменений кратковременного характера;

2) исследования качества воды для установления долгосрочного характера;

- 3) определения состава и свойств воды по показателям, регламентированным в нормативных документах;
- 4) идентификации источников загрязнения водного объекта.

Таблица 1. Процесс отбора проб воды

Этап 1			
1.1. Определение целей пробоотбора			
Санитарно-токсикологические определения и контроль качества природных вод		Научно-исследовательская работа	
1.2. Характеристика водоисточников			
Типы водоисточников		Параметры водоисточников	
<u>Постоянный состав вод</u> (\approx)	<u>Переменный состав вод</u>	- неоднородность воды в горизонтальном и вертикальном направлениях	
<ul style="list-style-type: none"> • озёра, пруды; • подземные воды; • стационарные источники питьевого водоснабжения 	реки		
		<ul style="list-style-type: none"> • наличие сброса сточных вод, их возможное влияние на состав вод водоема, тип загрязнения; • наличие притоков, их возможное влияние на состав воды водоема (разбавление, дополнительное загрязнение и др.) 	
1.3. Определение методики отбора проб			
Разовый отбор проб	Серийный отбор проб		
	<u>Зональный:</u>	<u>Периодичный во времени:</u> часы суток, сутки, времена года	
<ul style="list-style-type: none"> • по горизонтальному направлению • по вертикальному направлению 			
Этап 2 Отбор пробы из водоисточника			
Подготовка емкостей для хранения проб	Подготовка оборудования	Отбор проб из водоисточника	Консервация пробы

3.4. Типы проб воды

1. *Точечная проба воды* – проба воды, получаемая *однократным* отбором необходимого объема воды в точке отбора проб.

Область применения:

- поток воды неоднороден;
- значения определяемых показателей не постоянны;
- использование составной пробы делает неясными различия между отдельными пробами;
- при исследовании возможного наличия загрязнения;
- для определения времени появления загрязнения;

- при проведении обширной программы отбора проб.

Точечные пробы брать предпочтительнее, если цель программы отбора проб – оценить качество воды по отношению к нормативам содержания (ПДК) показателей в воде, установленных в нормативных документах, а также для определения неустойчивых показателей (концентрация растворенных газов, остаточного хлора, растворимых сульфидов и др.)

2. Периодические пробы:

- *времязависящие* – за фиксированное время (используя устройство отсчета времени начала и окончания отбора) в каждую емкость для отбора проб отбирается один и тот же установленный объем (пробы отбирают в одну или более емкостей);

- *потокозависящие* – пробы различных объемов берутся за постоянные интервалы времени, объем зависит от потока (метод отбора применяют, если изменения в составе воды и скорость потока не взаимосвязаны);

- *объемозависящие* – для каждой единицы объема потока воды проба берется независимо от времени (метод отбора применяют, если изменения в составе воды и скорость потока не взаимосвязаны).

3. Непрерывный отбор.

- *при постоянной скорости потока* взятые пробы позволяют получить все сведения о показателях воды за период отбора проб, но во многих случаях не обеспечивают информацией о различиях в концентрациях определяемых показателей;

- *при непостоянной скорости потока* пробы отбирают пропорционально потоку воды. Метод используют при определении состава большого объема воды. Это наиболее точный метод отбора проб проточной воды, если скорость потока и концентрация определяемых показателей изменяются значительно.

4. Отбор проб сериями:

- *пробы глубинного профиля* – серия проб воды, отобранных на различных глубинах исследуемой воды в конкретном месте;

- *пробы профиля площади* – серия проб воды, отобранных на определенной глубине исследуемой воды в различных местах

5. *Составная проба* – две или более проб воды или их частей, смешиваемых в заданных пропорциях. Может быть получена вручную или автоматически, независимо от метода отбора проб (например, непрерывно взятые пробы могут быть соединены вместе для получения составных проб). Составные пробы применяют в случаях, когда требуются усредненные данные о составе воды.

6. *Пробы большого объема* – это пробы объемом от 50 дм³ до нескольких кубических метров.

3.5. Виды проб и виды отбора проб

При исследовании качества воды необходимы данные о концентрации веществ в пробах, отобранных в *определённом месте* или в течение *определённого промежутка времени*.

В зависимости от этого различают простую (точечную, единичную, разовую) и смешанную (объединенную, составную, среднюю) пробы.

Простая проба характеризует состав воды в *данное время в данном месте*. Ее получают однократным отбором требуемого количества воды. Простые пробы используют в тех случаях, когда вода неоднородна, значения параметров непостоянны и применение смешанной пробы стирает различия между отдельными пробами вследствие реакций веществ друг с другом.

Простые пробы необходимы для определения содержания нестойких компонентов (растворенные газы, рН, растворённые сульфиды и т. д.).

Смешанная проба характеризует средний состав воды за определенный промежуток времени в определенном объеме.

Ее получают смешиванием простых проб, взятых *одновременно в различных местах* водного объекта (усреднение по объему) или *в одном и том же месте* через *определенные промежутки времени* (усреднение по времени). В случае необходимости можно отобрать пробу, усредненную по месту и времени.

Смешанную пробу обычно получают смешиванием *равных* объемов проб, отобранных через *равные* промежутки времени. Этот способ пригоден только в том случае, если все точки исследуемого водного объекта равноценны или если в месте отбора проб постоянный расход воды.

Если это условие не выполняется, то готовят среднюю пропорциональную пробу из различных объёмов проб, взятых через равные интервалы времени, или из равных объемов проб, взятых через различные интервалы времени таким образом, чтобы объем или число проб соответствовали расходу воды в данном месте. Смешанная проба тем точнее, чем меньше интервалы между отдельно взятыми составляющими ее пробами; наилучший результат можно получить при автоматизированном непрерывном отборе проб.

Смешанную пробу не рекомендуется отбирать за период более суток. При необходимости длительного хранения пробу следует консервировать. Смешанную пробу не следует применять для определения компонентов и характеристик воды, легко подвергающихся изменениям

(растворенные газы, рН и т. д.). Эти определения делают в каждой составляющей пробы отдельно. Смешанную пробу нельзя составлять и в том случае, если состав воды изменяется во времени.

Для мониторинга и контроля качества воды обычно используют серии простых проб, но можно использовать и смешанные пробы. Объем пробы зависит от вида и числа определяемых компонентов, их концентрации в водном объекте, применяемого метода определения. Для поверхностных вод этот объем обычно составляет 1–5 л.

В зависимости от вида водного объекта отбор проб воды может быть следующим: из открытого водоема; из открытого водотока; из трубопровода; атмосферных осадков; подземных вод.

При отборе проб очищенных сточных вод необходимо стремиться к отбору пробы не в трубопроводах и колодцах, а прямо в водном объекте в месте выпуска.

В зависимости от *времени* отбор проб может быть периодическим, регулярным, нерегулярным.

При *периодическом* отборе пробы отбирают в определенные промежутки времени. Периодические пробы берут или через определенные промежутки времени, или на определенных участках течения реки, или же из различных глубин водохранилища, озера, пруда и т. д. (*зональный отбор*). Обычно отбирают ряд проб для определения сезонных или дневных изменений качества воды, то есть с интервалами времени в месяцы, сутки или часы. Нередко применяют метод отбора через каждые 1–3 ч в течение суток. Результаты анализа при периодическом отборе проб являются более правильными по сравнению с результатами разового отбора.

Регулярный отбор проб проводят с целью получения информации о пространственно-временных характеристиках состава и свойств воды.

Нерегулярный отбор проб проводят при необходимости определения возможных или ожидаемых изменений характеристик состава и свойств воды (при аварийных ситуациях, залповых выбросах загрязняющих веществ и т. д.).

Выбор места отбора проб

Место для отбора проб воды выбирают в соответствии с целями анализа и на основании исследования местности с учетом всех обстоятельств, которые могут оказать влияние на состав взятой пробы.

При отборе проб поверхностных и подземных вод необходимо тщательное обследование окружающей местности. Особенно внимательно должны быть обследованы притоки реки и источники загрязнения в ее бассейне, находящиеся выше места изъятия пробы. Усредненную пробу протекающей воды берут в местах наиболее сильного течения, лучше

в фарватере течения. Не рекомендуется отбор проб стоячей воды перед плотинами, в изгибах, глухих рукавах и т. д. Пробу берут под поверхностью воды, лучше в верхней трети общей глубины (обычно на глубине 20–30 см от поверхности). Пробы отбирают одновременно или серийно (периодически), простые или смешанные.

Способы отбора проб воды

Выбор технических средств при отборе проб определяется местными условиями.

Отбор проб с мостов. К мостам имеется хороший доступ, можно точно определить место взятия пробы, контролировать точку отбора по вертикали и по горизонтали. Можно безопасно производить отбор проб при любых погодных условиях и при любом состоянии потока.

Отбор проб с судов, лодок является гибкой формой отбора проб, поскольку может быть осуществлен в любой точке продольного или поперечного сечения реки. Необходимо точно привязать точку отбора проб к наземным ориентирам.

При *отборе проб в районе брода* в узких и мелких реках нарушаются придонные слои вод. Поэтому оператор должен входить в воду ниже по течению от точки отбора.

Отбор проб с берега. Пробу лучше отбирать в местах с быстрым течением или с внешнего берега излучины реки, где обычно она глубокая и быстрая.

Отбор проб с использованием канатных переправ, с помощью которых осуществляют измерения скорости потока. Их применяют на малых реках.

Отбор проб с вертолета. Возможность взятия пробы из любой точки реки или озера, экономия времени и большая производительность. Недостатком является высокая стоимость работ.

Отбор проб из резервуара перед поступлением в распределительную сеть проводят через специальные пробоотборники из кранов на водоводах, по которым осуществляется подача воды из резервуара. Перед отбором проб следует не менее 10 минут сливать застоявшуюся воду.

Отбор проб при контроле стабильности технологических процессов водоподготовки. Для контроля различных стадий водоподготовки отбор проб следует проводить до и после каждой стадии (например, коагуляции, фильтрации). Отбор проб для контроля качества воды на различных стадиях водоподготовки (в том числе на входе и выходе из водоочистных устройств) проводят в соответствии с технологическим регламентом на процесс водоподготовки.

Отбор проб при контроле обеззараживания. Пробы воды, поступающей на обеззараживание, следует отбирать из крана на водоводе, расположенном на входе в установку обеззараживания. Пробы воды, выходящей из установки по обеззараживанию, отбирают на выходе из установки по истечении установленной в нормативных документах продолжительности контакта воды и обеззараживающего вещества. Используемое оборудование перед отбором проб должно быть простерилизовано.

Отбор проб из распределительной сети проводят из уличных водоразборных устройств на основных магистральных линиях, на наиболее возвышенных и тупиковых ее участках, а также из кранов внутренних водопроводных сетей, гидрантов. Пробы отбирают в различных местах распределительной сети на входах перед поступлением воды потребителю. Точку отбора проб и ее расположение устанавливают в зависимости от указанной в программе цели.

Отбирать пробу следует на прямом участке трубопровода. При отборе проб не допускается взмучивание осадка.

Отбор проб из крана потребителя. Отбор проб воды проводят на выходе из кранов внутренних водопроводных сетей домов. При отборе проб из крана потребителя время слива воды перед отбором зависит от цели отбора проб. Если цель отбора проб – оценка влияния материалов, контактирующих с водой, на качество воды, то пробы следует отбирать без предварительного слива воды. Для других целей для установления условий равновесия перед отбором проб достаточно 3 минут слива воды.

При отборе проб для определения микробиологических показателей металлические краны следует предварительно простерилизовать путем обжига, а пластмассовые краны продезинфицировать, и произвести спуск воды продолжительностью не менее 10 мин. при полностью открытом кране.

Отбор проб воды, расфасованной в емкости, разлитой в большие контейнеры, предназначенные для хранения в поездах, самолетах, судах. Отбор проб воды из контейнеров проводят в соответствии с требованиями отбора проб воды из резервуара.

Отбор проб воды, используемой для приготовления пищевых продуктов и напитков. В технологических процессах производства пищевых продуктов и напитков, должна быть предусмотрена возможность отбора проб воды до и после каждой стадии водоподготовки. Отбор проб проводят так же как при контроле стабильности технологических процессов.

Отбор проб для проведения химико-аналитического и радиологического контроля качества воды. Пробы отбирают в емкости, изготовленные из химически стойкого стекла с притертыми пробками или из по-

лимерных материалов, разрешённых для контакта с водой. Допускается использовать корковые или полиэтиленовые пробки.

3.6. Пробоотборные устройства

Пробы, предназначенные для определения содержания органических веществ в воде, отбирают *только в стеклянные емкости*.

Перед отбором пробы емкости для отбора проб не менее двух раз ополаскивают водой, подлежащей анализу, и заполняют ею емкость до верха. При отборе проб, подлежащих хранению, перед закрытием емкости пробкой верхний слой воды сливают так, чтобы под пробкой остался слой воздуха, и при транспортировании пробка не смачивалась.

При отборе проб с определённой глубины используют специальные пробоотборные устройства различных конструкций. Основная их часть – цилиндрический сосуд (пластмассовый, металлический), открытый с обеих сторон и снабженный плотно прилегающими крышками, закрываемыми при помощи пружины фиксированными спусковыми устройствами. Последние приводятся в действие при помощи вспомогательного тросика или посредством удара груза, опускаемого по подвесному тросику. Сосуд с крышками, в открытом положении, погружают в воду до требуемой глубины. После достижения требуемой глубины при помощи спускового устройства закрывают крышки и сосуд поднимают на поверхность. Пробу выливают в бутылку через выпускной кран. Пробоотборник можно снабдить термометром для одновременного измерения температуры. Наиболее распространены пробоотборники батометры (рис. 7).

Общие требования к пробоотборникам:

- пробоотборники должны обеспечивать герметичность сосуда с пробой;
- материал пробоотборников должен быть химически стойким и исключать возможность изменения состава отобранной пробы за время ее нахождения в сосуде.

Для определения некоторых веществ необходимо, чтобы пробы воды при отборе были защищены от соприкосновения с атмосферным воздухом, выходящим из погружаемой бутылки. Отобранную пробу переливают из бутылки с насадкой в сосуд для хранения с помощью сифонной трубки (резинового шланга). Резиновый шланг опускают на дно бутылки для хранения и наполняют до переливания через край, после чего закры-



Рис. 7. Батометр

вают пробкой так, чтобы в бутылки не оставалось пузырьков воздуха.

Если пробы отбирались при помощи глубинных батометров, то воду из них выпускают аналогично: надевают резиновый шланг на выпускной кран и опускают шланг на дно сосуда для хранения. И в этом случае вода должна перетекать некоторое время через край сосуда.

При взятии пробы из быстротекущей реки, мелких водоёмов, узкого глубинного профиля или у самого дна используют пробоотборники горизонтальной конфигурации.

Подготовка проб к хранению. Транспортирование проб

Показатели загрязнения, изменяющиеся за небольшой промежуток времени (температура, pH, растворенный кислород), необходимо определять на месте после отбора пробы.

В ряде случаев необходима экстракция проб. Эту операцию следует проводить на месте отбора проб и транспортировать в лабораторию экстракты. Если это невозможно, следует принять меры, обеспечивающие торможение биохимических, химических и физических процессов. Одна из таких мер – правильное заполнение сосудов. Сосуды следует заполнять так, чтобы не оставалось пузырьков воздуха. Это предохраняет пробы от взбалтывания во время транспортировки и предотвращает процессы осаждения карбонатов, окисления железа, изменения цветности и т. д.

Для определения растворенных веществ пробу воды на месте отбора необходимо профильтровать через мембранные фильтры или отцентрифугировать. Во многих случаях (определение пестицидов, нефтепродуктов, ПАУ и т. д.) необходимо анализировать не фильтрованные пробы. Охлаждение рекомендуется проводить до температуры 2...5 °С, хранить пробы следует в темноте. Глубокое замораживание проб (до –20 °С) увеличивает период хранения. Для многих компонентов (общее содержание солей, силикаты, летучие соединения) этот способ хранения неприемлем.

Консервация и хранение проб воды

Для хранения проб воды наиболее приемлемо консервирование. Универсального консервирующего вещества не существует. Чаще всего для этой цели используют кислоты, щелочи или органические растворители, применяемые в дальнейшем в качестве экстрагентов.

Способ консервирования согласуется с используемым аналитическим методом и должен быть указан в методике определения каждого конкретного показателя.

Транспортирование проб должно осуществляться в специальной таре, исключающей возможность их разлива и боя сосудов. Для этой цели следует использовать деревянные ящики с ячейками для каждой пробы

и мягкий материал для прокладок. Транспортирование проб следует проводить в возможно более короткие сроки.

Условия хранения и правильная маркировка проб влияют на идентичность определяемых составов и являются неколичественными (неизмеряемыми) характеристиками качества пробы.

Не все компоненты вод могут быть законсервированы. Нельзя консервировать остаточные озон и хлор, pH, вкус, запах, цветность, мутность, общую жесткость, сухой остаток, хлориды, сульфаты, бораты, нитраты, фториды, ксантогенаты, взвешенные вещества, грубодисперсные примеси, жирные кислоты, сахара и т. д.

Поскольку универсального консервирующего вещества не существует, то определяемые в пробе вещества не могут быть законсервированы одним и тем же способом. В этом случае пробы отбирают в отдельные бутылки и проводят соответствующую для каждого из определений консервацию.

Например, для определения сульфидов, сульфитов, диоксида углерода пробы отбирают в отдельные бутылки для каждого из этих определений. Консервирующее вещество может оказать мешающее действие, особенно при наличии в пробе нерастворимых веществ, что особенно характерно для сточных вод.

В качестве консервантов применяют широкий круг различных веществ, выбор которых определяется природой определяемых компонентов:

- Al, As, Cu и Sb консервируют добавлением концентрированной соляной кислоты;

- Fe (общее), Be, Mo, Se, U, Cd, Co, Sr, Mn, Ni, Hg, Pb, Ag, Cr (общий) – добавлением концентрированной азотной кислоты;

- аммиак и ионы аммония – добавлением серной кислоты;

- цианиды и фенолы добавлением NaOH или KOH;

- сульфаты – добавлением NaOH и глицерина;

- нефтепродукты, нитриты, фосфаты – добавлением хлороформа.

Количество консерванта составляет 3 мл/л пробы.

3.7. Отбор проб донных отложений

Донные отложения отбирают для определения:

- характера, степени и глубины проникновения в них загрязняющих веществ;

- изучения процессов самоочищения;

- выявления источников вторичного загрязнения;

- учета воздействия антропогенного фактора на водные экосистемы.

Проба при этом должна характеризовать не столько донные грунты, сколько водный объект или часть за определенный промежуток времени.

В водоемах и водотоках точки отбора проб выбирают с учетом распределения донных отложений и их перемещения. Отбор таких проб обязателен в местах максимального накопления донных отложений (места сброса сточных вод и впадения боковых потоков, приплотинные участки водохранилищ), а также в местах, где обмен загрязняющими веществами между водой и донными отложениями наиболее интенсивен (судоходные фарватеры рек, перекаты, участки ветровых волнений).

При оценке влияния сточных вод на степень загрязненности донных отложений и динамики накопления в них загрязняющих веществ пробы отбирают выше и ниже места сброса в характерные фазы гидрологических режимов изучаемых водных объектов.

Способы отбора проб донных отложений



Рис. 8. Ковш Ван Вина

Способ отбора проб донных отложений выбирают в зависимости от свойств определяемых веществ и поставленной задачи. Для оценки сезонного поступления загрязняющих веществ и их поверхностного распределения в донных отложениях пробы отбирают из верхнего слоя, а при исследовании распределения загрязняющих веществ по годам донные отложения отбирают послойно. Пробы, отобранные на различных горизонтах, помещают в разную

посуду. Отобранные пробы хранят в охлажденном состоянии (от 0 до -3°C) или в замороженном состоянии (до -20°C). Для отбора проб донных отложений применяют пробоотборники: дночерпатели, драги, стратиметры, трубки различных конструкций (рис. 8).

3.8. Отбор проб воздуха

Выбор способа отбора проб воздуха определяется природой анализируемых веществ, наличием сопутствующих примесей и другими факторами. Для обоснованного выбора способа отбора проб необходимо иметь четкое представление о возможных формах нахождения токсических примесей в воздухе.

Микропримеси в воздухе могут находиться в виде:

- *газов* (аммиак, оксиды азота и серы, озон и др.),

- *паров* – веществ, представляющих собой жидкость с t кипения до 230–250 °С (ароматические хлорированные и алифатические углеводороды, низшие ациклические спирты, кислоты и др.),

- некоторых *твердых веществ*, обладающих высокой летучестью (йод, нафталин, фенол).

Вещества могут находиться в воздухе одновременно в виде *паров* и *аэрозолей*. Это преимущественно жидкости с высокой температурой кипения (дибутилфталат, диметилтерефталат, капролактамы и др.). Попадая в воздух, их пары конденсируются с образованием *аэрозоля конденсации*.

Аэрозоли конденсации образуются и при химических реакциях, приводящих к появлению новых жидких или твердых фаз.

Например, при взаимодействии серного ангидрида с влагой образуется туман серной кислоты; тетрахлорид титана с влагой воздуха образует туман диоксида титана; аммиак и хлороводород образуют туман хлорида аммония. Конденсационное происхождение имеют также аэрозоли, образующиеся при сварочных работах и других высокотемпературных процессах, сопровождающихся расплавлением и испарением металлов. Например, свинец, поступающий в воздушную среду в виде паров при нагреве свинца и его сплавов до температуры выше 400 °С, в воздухе рабочей зоны находится в виде аэрозоля конденсации.

Правильное установление агрегатного состояния вредного вещества в воздухе способствует правильному выбору фильтров и сорбентов, а также уменьшению погрешности определения, связанной с пробоотбором

Определение оптимального объема воздуха

Пробы воздуха отбирают аспирационным способом путем пропускания исследуемого воздуха через поглотительную систему (жидкая поглотительная среда, твердые сорбенты или фильтрующие материалы).

Минимальная концентрация вещества, поддающаяся определению, зависит от количества отбираемого воздуха. Аспирация излишних объемов воздуха приводит к потерям рабочего времени. При недостаточном объеме воздуха снижается точность анализа, или оказывается невозможным проведение количественных определений.

Оптимальный объем воздуха V , необходимый для определения с заданной точностью, можно рассчитать по следующей формуле:

$$V = \frac{a \cdot V_0}{V_n \cdot C_{\text{ПДК}}},$$

где a – нижний предел обнаружения в анализируемом объеме пробы, мкг;

V_0 – общий объем пробы, см³;

V_n – объем пробы, взятой для анализа, см³;

$C_{ПДК}$ – предельно допустимая концентрация, мг/м³.

Аппаратура для отбора проб воздуха

Процедура отбора проб воздушной среды включает:

- создание потока воздуха через пробоотборное устройство (с помощью побудителей расхода);
- измерение расхода воздуха (расходомеры);
- фиксацию анализируемых ингредиентов пробы внутри пробоотборного устройства.

Применяют аспирационные устройства, включающие побудитель расхода, расходомерное устройство, позволяющие отбирать вещества в различном агрегатном состоянии (рис. 9).



Рис. 9. Электроаспиратор для отбора проб воздуха

Аспирационные устройства подразделяют в зависимости от:

1) расхода воздуха – на малорасходные и высокорасходные;

2) источника энергии – на сетевые, аккумуляторные, универсальные и ручные;

3) объекта отбора проб – на устройства для газовых и аэродисперсных примесей;

4) степени автоматизации программы работ – на аспираторы ручного управления; полуавтоматические, работа которых прекращается по достижении заданного времени или объема пропущенного воздуха; автоматические, работающие без вмешательства оператора;

5) количества одновременно отбираемых проб – на одноканальные и многоканальные;

6) условий эксплуатации – стационарные, переносные, индивидуальные пробоотборники.

Фиксация анализируемых ингредиентов

Фиксация анализируемых ингредиентов пробы внутри пробоотборного устройства производится с использованием методов обогащения (концентрирования) определяемых веществ, которые различаются при анализе аэрозолей и при анализе газо- и паробразных примесей.

Основным *методом концентрирования* проб при анализе *аэрозолей* являются механическая фильтрация воздушного потока через инерционные преграды (аэрозольные фильтры типа АФА, фильтры из ткани Петрянова, пористые фильтры Шотта и др.).

Для гравиметрического определения концентрации аэрозолей и твердых частиц применяют фильтры АФА-ВП, изготовленные из тонковолокнистого перхлорвинилового волокна. Фильтры имеют небольшую массу и гидрофобны.

Марка фильтра	Материал	Способ извлечения
АФА-ХА	Ацетил целлюлоза	Сожжение в смеси кислот
АФА-ХП	Перхлорвинил	Растворение в кислоте
АФА-ХС	Полистирол	Растворение в щелочи

Для химического (реагентного) анализа аэрозолей предназначены фильтры АФА-ХП, изготовленные из трех видов ультратонких волокон.

При отборе проб фильтры закрепляют в специальных фильтродержателях, в которых диаметр выреза соответствует рабочей поверхности фильтра. Фильтры могут быть использованы при температуре окружающей среды от -200 до $+150$ °С и скорости аспирации до 140 $\text{дм}^3/\text{мин}$ (фильтры АФА-ВП-20).

Отбор проб в абсорберы

Отбор проб в растворы осуществляют аспирацией исследуемого воздуха через поглотительный сосуд (абсорбер) с каким-либо растворителем (органические растворители, кислоты, спирты, вода и др.). Скорость пропускания воздуха – от $0,1$ до 100 $\text{дм}^3/\text{мин}$.

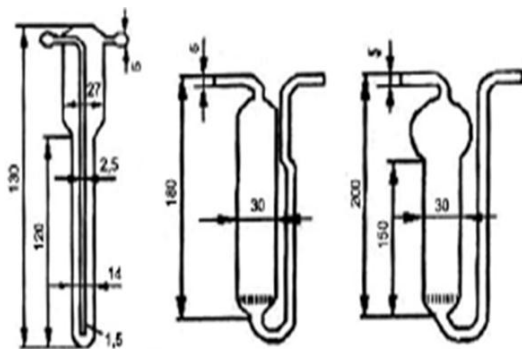


Рис. 10. Поглотительные сосуды: Зайцева, с пористой пластинкой, Рыхтера

Полнота поглощения зависит от многих факторов, в том числе от конструкции поглотительных сосудов. Наибольшее распространение получили абсорберы со стеклянными пористыми пластинками, поглотительные сосуды Рыхтера, Зайцева (рис. 10, 10а).

Для физической абсорбции важно, чтобы поверхность соприкосновения фаз была наибольшей. В поглотителях с пористой пластинкой это достигается за

счет уменьшения пузырьков воздуха при прохождении его через пористый фильтр, увеличивается контакт воздуха с раствором, а скорость аспирации может быть повышена до 3 дм³/мин.

Увеличение поверхности контакта может быть достигнуто в результате увеличения длины пути прохождения пузырьков воздуха через раствор. В поглотительных сосудах Зайцева высота столба растворителя составляет около 10 см. Скорость просасывания воздуха через такой поглотитель не превышает 0,5–0,6 дм³/мин.

Отбор проб из воздуха в охлаждаемые ловушки рекомендуется при отборе нестабильных и реакционноспособных соединений (например бенз(а)пирен из выхлопных газов).

Отбор проб сводится к пропусканию исследуемого воздуха со скоростью не более 1 дм³/мин через охлаждаемую ловушку с большей поверхностью – через стальные или стеклянные трубки, заполненные инертным материалом, которые служат для увеличения охлаждающей поверхности.

В качестве хладоагентов используют смеси лёд–вода (0 °С), лёд–хлорид натрия (–16 °С), твердая уголекислота–ацетон (–80 °С), а также жидкий воздух (–147 °С), жидкий азот (–195 °С), жидкий кислород (–183 °С).

Отобранные пробы доставляют в лабораторию охлажденными в сосуде Дьюара до той же температуры, при которой проводили отбор, и далее исследуют.

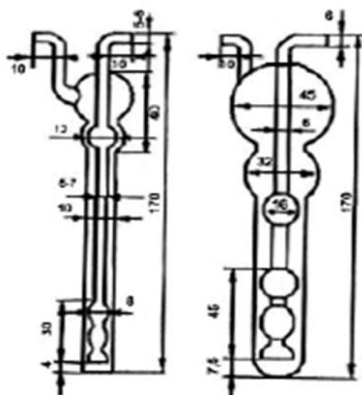


Рис. 10а. Поглотительные сосуды

3.9. Химическое загрязнение земель

Целью наблюдений за химическим загрязнением земель является получение достоверных данных о содержании загрязняющих веществ в почвах для оценки уровней и динамики загрязнения.

Объектом наблюдений за химическим загрязнением земель являются земли сельскохозяйственного назначения, населенных пунктов, промышленности, транспорта, связи, энергетики, обороны, запаса.

Основными принципами наблюдений за химическим загрязнением земель являются:

– максимальная унификация процедур и методов проводимых наблюдений, оценки уровней загрязнения земель и форм предоставления данных;

– оптимальное размещение пунктов наблюдений за химическим загрязнением земель, обеспечивающее репрезентативность сетей пунктов наблюдений;

– периодичность наблюдений;

– сопоставимость данных, получаемых при проведении наблюдений за химическим загрязнением на землях сельскохозяйственного назначения, населенных пунктов, промышленности, транспорта, связи, энергетики, обороны, запаса;

– обеспечение получения объективной и достоверной информации, позволяющей охарактеризовать химическое загрязнение земель на территории Республики Беларусь.

Размещение пунктов наблюдений. Пункты наблюдений за химическим загрязнением земель размещаются:

– на фоновых территориях на удалении от источников загрязнения на расстоянии:

а) не менее 10 км – от крупных городов;

б) не менее 5 км – от больших и средних городов;

в) не менее 2 км – от малых городов, поселков городского типа, железных дорог, республиканских автомобильных дорог, животноводческих комплексов, полигонов промышленных и коммунальных отходов;

г) на расстоянии не менее 1 км – от прочих автомобильных дорог, сельских населенных пунктов;

– в населенных пунктах:

а) г. Минск;

б) областных центрах;

в) городах с населением 50 и более тысяч человек;

г) населенных пунктах, определяемых Министерством природных ресурсов и охраны окружающей среды, где расположены объекты, являющиеся выявленными или потенциальными источниками химического загрязнения земель (табл. 2).

Таблица 2. Перечень населенных пунктов, где проводятся наблюдения за химическим загрязнением земель

Столица и областные центры		
Минск	Гродно	Гомель
Брест	Витебск	Могилев
Города с населением 50 и более тысяч человек		

Бобруйск	Кобрин	Орша	Слоним
Барановичи	Лида	Пинск	Слуцк
Борисов	Мозырь	Полоцк	Солигорск
Жлобин	Молодечно	Речица	
Жодино	Новополоцк	Светлогорск	
Населенные пункты, где расположены объекты, являющиеся выявленными или потенциальными источниками химического загрязнения земель			
Белоозерск	Калинковичи	Лунинец	
Березовка	Костюковичи	Новолукомль	
Волковыск	Красносельский	Рогачев	
	Кричев	Другие населенные пункты, определяемые Минприроды	

Закладка пробных площадок

В пределах пункта наблюдений закладывается одна или несколько пробных площадок, в пределах которых производится отбор проб почвы:

- на фоновых территориях пробная площадка закладывается на типичном участке с естественной растительностью и ненарушенным почвенным покровом. Размер пробной площадки в зависимости от рельефа местности составляет от 15×15 м до 25×25 м;

- на землях населенных пунктов пробная площадка закладывается на типичном для функциональной зоны участке на удалении не менее 25 м от улиц и дорог. В жилой зоне с усадебной застройкой пробные площадки закладываются в пределах приусадебных земельных участков, в жилой зоне с многоэтажной застройкой – на внутриворотовых озелененных территориях, скверах. Размер пробной площадки составляет от 5×5 м до 25×25 м;

- на территориях придорожных полос автодорог закладывается четыре пробные площадки по профилю на расстоянии 10, 25, 50 и 100 м от края дорожного полотна. Пробная площадка имеет форму прямоугольника размером 1×20 м;

- на землях сельскохозяйственного назначения пробная площадка закладывается на участке пахотных земель с однородным почвенным покровом. Размер пробной площадки составляет 100×100 м или 100×200 м.

На каждую пробную площадку заполняется бланк описания пробной площадки.

Требования размещения пунктов наблюдений и пробных площадок

Основные принципы формирования сети пунктов наблюдения:

– для фоновых территорий:

а) равномерность распределения сети пунктов наблюдений по территории Республики Беларусь с учетом структуры почвенного покрова;

б) удаленность пунктов наблюдений от локальных источников воздействия на земли (промышленных предприятий, крупных населенных пунктов, транспортных магистралей, животноводческих комплексов и других);

– для населенных пунктов:

а) охват сетью пунктов наблюдений крупных населенных пунктов и промышленных зон;

б) формирование сети пунктов наблюдений населенных пунктов в соответствии с Генпланами городов;

в) стабильность использования территории расположения пункта наблюдения;

– для придорожных полос автомобильных дорог:

а) размещение пунктов наблюдений в придорожных полосах автодорог республиканского значения;

б) равномерность распределения пунктов наблюдений по территории Беларуси;

– для земель сельскохозяйственного назначения – равномерность распределения пунктов наблюдений по территории Беларуси с учетом структуры почвенного покрова и объемов применения удобрений и хлорорганических пестицидов (не менее 15 пунктов наблюдений на территории каждой административной области).

Количество пунктов наблюдений в населенном пункте определяется его площадью и составляет не менее 1 пункта наблюдений на 1 км².

В Минске и областных центрах пункты наблюдений располагаются в производственно-коммунальной; жилой; ландшафтно-рекреационной; общественной функциональных зонах.

В остальных населенных пунктах – в производственно-коммунальной, жилой и ландшафтно-рекреационной функциональных зонах.

Минимальное количество пунктов наблюдений в каждой функциональной зоне составляет 3 пункта наблюдений.

Перечень загрязняющих веществ

Перечень наблюдаемых загрязняющих веществ и показателей определяется принадлежностью и назначением земель, их функциональным использованием:

– на фоновых территориях определяют свинец, кадмий, цинк, медь, никель, хром, ртуть, мышьяк, сульфаты, нитраты, ДДТ, рН;

– на землях населенных пунктов определяют свинец, кадмий, цинк, медь, никель, хром, ртуть, мышьяк, нефтепродукты, сульфаты, нитраты, хлориды, рН. Дополнительно определяются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – в производственно-коммунальных зонах, полихлорированные бифенилы (ПХБ) – в производственно-коммунальных зонах городов, где функционируют производства, использовавшие ПХБ и использующие ПХБ-содержащее оборудование;

– на землях придорожных полос автодорог определяют свинец, кадмий, цинк, медь, никель, хром, нефтепродукты, хлориды, рН;

– на землях сельскохозяйственного назначения определяют ДДТ и другие хлорорганические пестициды, относящиеся к стойким органическим загрязнителям (СОЗ), гексахлорциклогексан (ГХЦГ), а также свинец, кадмий, цинк, медь, никель, хром, мышьяк, сурьма, нитраты, рН.

Наблюдения за содержанием в почве металлов осуществляются посредством определения их валовых и подвижных форм в соответствии с требованиями ТНПА, устанавливающих значения ПДК или ОДК химических веществ в почвах.

Периодичность наблюдений за химическим загрязнением земель определяется принадлежностью, назначением и функциональным использованием земель и составляет:

– для фоновых территорий – 1 раз в 3 года;

– для земель населенных пунктов и придорожных полос автодорог – 1 раз в 5 лет;

– для земель сельскохозяйственного назначения – 1 раз в 5 лет.

Оптимальные сроки проведения наблюдений – май–август.

Требования к методике и процедуре отбора проб земель (почв) и их химико-аналитическим испытаниям

Отбор и испытания проб почв осуществляются аналитическими лабораториями Минприроды или другими лабораториями, аккредитованными в Национальной системе аккредитации Республики Беларусь на выполнение данного вида работ в установленном законодательством порядке, поставленными на учет Минприроды

Отбор проб производится на **пробной площадке**, местоположение которой определяется схемой отбора проб.

На пробной площадке **методом конверта**, центр которого находится в центре пробной площадки, отбираются точечные пробы, из которых формируется объединенная проба почвы. Объединенная проба почвы характеризует загрязнение земли по всей площади пробной площадки.

При использовании схемы несистематического пробоотбора с преимущественным отбором проб по контуру загрязнения производится отбор не менее 30 точечных проб без формирования объединенной пробы.

Отбор точечной пробы производится пробоотборником (при отборе с глубины 0–19,9 см), буром или другим инструментом (при отборе с глубины 20,0 см и более) по всей мощности контролируемого слоя:

1. Точечные пробы отбирают на пробной площадке из одного или нескольких слоев или горизонтов методом конверта, с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов или слоев данного типа почвы. Точечные пробы отбирают ножом или шпателем из прикопок или почвенным буром.

2. Объединенную пробу составляют путём смешивания точечных проб, отобранных на одной пробной площадке.

3. Для химического анализа объединённую пробу составляют не менее, чем из 5 точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

Для контроля загрязнения поверхностно распределяющимися веществами – нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы (ТМ) и другие загрязняющие вещества – точечные пробы отбирают послойно с глубины 0...5 и 5...20 см массой не более 200 г каждая.

4. При отборе точечных проб и составлении объединённой пробы должна быть исключена возможность их вторичного загрязнения.

5. В процессе транспортировки и хранения почвенных проб должны быть приняты меры по предупреждению возможности их вторичного загрязнения.

6. Пробы почвы для химического анализа высушивают до воздушно-сухого состояния. Воздушно-сухие пробы хранят в матерчатых мешочках, в картонных коробках или в стеклянной таре. Пробы почвы, предназначенные для определения летучих и химически нестойких веществ, доставляют в лабораторию и сразу анализируют.

7. Для подготовки почв к анализу пробу почвы рассыпают на бумаге или кальке и разминают пестиком крупные комки. Затем выбирают включения – корни растений, насекомых, камни, стекло, уголь, кости животных, а также новообразования – друзы гипса, известковые журавчики и др. Почву растирают в ступке пестиком и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Методы пробоподготовки

Аналізу содержания различных веществ в анализируемых средах физико-химическими методами (атомная абсорбция, фотометрия и др.) предшествует предварительная пробоподготовка, поскольку 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. Среди обычных методов разрушения органических компонент 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 часов и составляет примерно 80–90 % полного времени анализа, то есть 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.

Физические методы пробоподготовки

Наиболее распространенными физическими методами пробоподготовки являются *удаление влаги, измельчение и обработка поверхности*.

Удаление влаги чаще всего осуществляют путем простого высушивания на воздухе. Однако эта процедура может занять несколько суток, поэтому часто используют высушивание при повышенной температуре. Недостаток этого способа удаления влаги заключается в возможности потерь массы вследствие удаления газообразных веществ и испарения части пробы. Этому недостатка лишено лиофильное высушивание, то есть высушивание в замороженном состоянии при температурах до –85 °С.

Измельчение твердых проб осуществляют при помощи мельниц, в которых проба превращается в порошок с определенным размером частиц. Для предотвращения загрязнения пробы детали мельниц изготавливают из твердых инертных материалов.

В ряде методов, в которых осуществляется непосредственный анализ твердых образцов, проводят тщательную *очистку поверхности проб*, поверхность пробы шлифуют или полируют.

Физико-химические и химические методы пробоподготовки

Эти методы пробоподготовки используют для перевода пробы в физическое состояние, нужное для осуществления анализа по выбранной методике:

1. *Растворение* твердых проб осуществляют с использованием воды, кислот, растворов щелочей или органических растворителей. При анализе почв проводят элюирование (выщелачивание).

2. *Разложение* (вскрытие) проб проводят при нормальном и повышенном давлении, а также используют «сухое» разложение. В открытых системах для разложения используют жидкие реагенты, обычно окислители или восстановители. Например, разложение проб почв и донных отложений для определения в них металлов можно проводить путем кипячения с царской водкой с обратным холодильником. Поскольку разлагающий реагент берется в большом избытке, к его чистоте предъявляются повышенные требования.

3. *Разделение и концентрирование* проводят как для отделения определяемого компонента от матрицы, так и для его концентрирования, применяя при этом одни и те же способы. Концентрированием называется процесс, в результате которого возрастает концентрация компонента в растворе либо его доля по отношению к матрице по сравнению с исходной пробой.

Важнейшими методами разделения и концентрирования являются:

- отгонка летучих компонентов;
- осаждение или соосаждение компонента на коллекторе;
- экстракция и ионный обмен;
- электролитическое выделение;
- колоночная хроматография и сорбция.

Разделение и концентрирование газовых проб можно осуществить непосредственно в ходе пробоотбора, используя абсорбцию жидкостью или адсорбцию твердой фазой. Так, на тенаксе – разновидности активированного угля – хорошо адсорбируются пары спиртов, сложных эфиров, кетонов и ароматических соединений.

Выделение легколетучих органических веществ из водных растворов можно осуществить с помощью следующего приема: раствор пробы кипятят на водяной бане и продувают потоком газа-носителя (гелий), поступающим на адсорбционную колонку; после термической десорбции адсорбированные компоненты определяют методом газовой хроматографии.

Можно определять легколетучие вещества и непосредственно в паровой фазе. Сосуд с анализируемым раствором плотно закрывают. Через некоторое время между определяемым компонентом, находящимся в растворе, и его парами устанавливается равновесие. С помощью соответствующей градуировки можно установить зависимость между содержанием паров в газовой фазе и концентрацией вещества в растворе. В этом методе определяемый компонент и матрица разделяются сами собой. Такой способ пробоподготовки используют, например, при определении летучих углеводородов в водах или содержания алкоголя в крови.

4. *Удаление матрицы* можно осуществлять при помощи тех же методов, которые применяют для разделения и концентрирования. На прак-

тике наиболее распространен сорбционный метод. Жидкую (или переведенную в раствор) пробу пропускают через стеклянную или пластмассовую колонку, заполненную соответствующим сорбентом; при этом компоненты пробы сорбируются. Мешающие компоненты матрицы удаляют путем промывания колонки подходящим элюентом. Затем другим элюентом вымывают из колонки определяемый компонент.

В мире за последние пятнадцать лет наибольшее развитие получило мокрое озоление проб различными кислотами в открытых и закрытых сосудах при помощи СВЧ-поля. Данный метод отличается следующими несомненными преимуществами:

1. Смесь пробы с окислительными реагентами напрямую поглощает энергию и поэтому скорость и равномерность нагрева значительно выше, чем при нагревании на плитке.

2. Разложение в закрытых сосудах при повышенном давлении дает увеличение окислительной способности кислот вследствие повышения температуры кипения, при этом увеличивается скорость и полнота минерализации.

3. Закрытая система позволяет удерживать в растворе легколетучие соединения металлов (в частности, ртути и мышьяка) и свести к минимуму расход окислителей, сокращая загрязнение пробы содержащимися в них примесями металлов.

4. Процесс более управляем и легче поддается автоматизации.

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 8–10 раз.

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

1. Повышение экспрессности пробоподготовки.

2. Улучшение воспроизводимости.

3. Отсутствие потерь пробы.

4. Сокращение расхода реагентов (и дополнительного загрязнения пробы).

5. Отсутствие непосредственного контакта оператора при пробоподготовке с горячими сильными кислотами.

Глава 4. Физико-химические методы анализа

Общие понятия. Классификация

В основе всех методов анализа лежит измерение либо химического, либо физического свойства вещества, называемого аналитическим сигналом, зависящего от природы вещества и его содержания в пробе. Все методы анализа принято разделять на химические, физические и физико-химические методы анализа (рис. 11).

В *химических методах* анализа для получения аналитического сигнала используется химическая реакция. В качестве аналитического сигнала в химических методах выступает либо масса вещества (гравиметрический метод анализа), либо объем реактива – титранта (титриметрические методы).

Физические методы – методы, при реализации которых регистрируется аналитический сигнал каких-то физических свойств (ядерные, спектральные, оптические) без проведения химической реакции.

Физико-химические методы анализа основаны на регистрации аналитического сигнала какого-то физического свойства (потенциала, тока, количества электричества, интенсивности излучения света или его поглощения и т. д.) при проведении химической реакции.

В отдельную группу методов анализа выделяют так называемые биологические методы, в которых для получения аналитического сигнала используются реакции, протекающие в живых организмах или с участием выделенных из них биологических субстратов (ферментов, антител и др.). Физико-химические или инструментальные методы анализа основаны на измерении с помощью приборов (инструментов) физических параметров анализируемой системы, которые возникают или изменяются в ходе выполнения аналитической реакции.

Бурное развитие физико-химических методов анализа было вызвано тем, что классические методы химического анализа (гравиметрия, титриметрия) не могли удовлетворять многочисленным запросам химической, фармацевтической, металлургической, полупроводниковой, атомной и других отраслей промышленности, требовавших повышения чувствительности методов до 10^{-8} – $10^{-9}\%$, их селективности и экспрессности, что позволило бы управлять технологическими процессами по данным химического анализа, а также выполнять их в автоматическом режиме и дистанционно.

Ряд современных физико-химических методов анализа позволяют одновременно в одной и той же пробе выполнять как качественный, так и количественный анализ компонентов. Точность анализа современных

физико-химических методов сопоставима с точностью классических методов, а в некоторых, например в кулонометрии, она существенно выше.

К недостаткам некоторых физико-химических методов следует отнести дорогостоящие приборы и необходимость применения эталонов. Поэтому классические методы анализа по-прежнему не потеряли своего значения и применяются там, где нет ограничений в скорости выполнения анализа и требуется высокая его точность при высоком содержании анализируемого компонента.

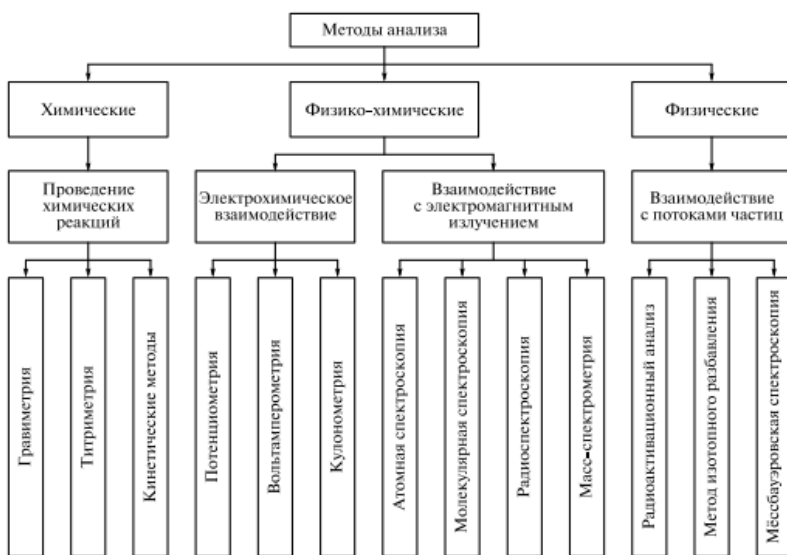


Рис. 11. Классификация методов анализа

4.1. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на измерении и регистрации электрических параметров системы (аналитических сигналов), изменяющихся в результате протекания химических реакций.

Электрохимическая система обычно состоит из электрохимической ячейки, представляющей собой единое конструктивное оформление сосуда с исследуемым раствором и электродами. Принята следующая классификация этих методов:

1. Классификация, учитывающая природу источника электрической энергии в системе. Различают две группы методов:

– методы без наложения внешнего потенциала. Здесь источник электрической энергии – сама электрохимическая система (гальванический элемент). К таким методам относятся потенциометрические методы.

– методы с наложением внешнего потенциала. К ним относятся кондуктометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия.

2. Классификация по способу применения. Различают прямые и косвенные методы.

Прямые методы. Измеряют аналитический сигнал как функцию концентрации раствора и по показаниям прибора находят содержание вещества в растворе (прямая потенциометрия, прямая кондуктометрия и т. д.).

Косвенные методы – это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы (кондуктометрическое, амперометрическое титрование и т. д.).

Развитию и совершенствованию электрохимических методов анализа способствовали успехи в области электрохимии и приборостроении. Различия между электрохимическими методами анализа в основном обусловлены природой электродов и измерительными приборами.

Кондуктометрия (кондуктометрический анализ)

Основатель этого метода – немецкий физик Кольрауш, который впервые в 1885 г. предложил уравнение зависимости электропроводности растворов сильных электролитов от концентрации. Электропроводность растворов обусловлена диссоциацией растворенного вещества и миграции образующихся ионов под действием внешнего источника напряжения.

Движущиеся ионы в поле электрического тока испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя (релаксационный эффект) и со стороны противоположно заряженных ионов (электрофоретический эффект). В результате этих торможений раствор оказывает сопротивление прохождению электрического тока. То есть электропроводность (W) – это величина обратная сопротивлению (R):

$$W = \frac{1}{R} \quad (1)$$

(Сименс – См = Ом⁻¹, обратный Ом).

Зависимость электропроводности от концентрации выражается уравнением

$$W = K \frac{ScU}{L}, \quad (2)$$

где K – коэффициент пропорциональности; S – площадь электродов; c – концентрация ионов; U – подвижность ионов; L – расстояние между электродами.

Для данной пары электродов при $S, L = \text{const}$, получим:

$$W = KcU. \quad (3)$$

Различают удельную (κ , каппа) и эквивалентную электропроводность (λ).

Удельная электропроводность (κ) – это электропроводность 1 см^3 раствора, находящегося между электродами площадью 1 см^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Размерность – См/м .

Эквивалентная электропроводность (λ) – это электропроводность 1 н раствора электролита, измеренная при расстоянии $L = 1 \text{ см}$. Размерность – $\text{См} \cdot \text{г-экв}^{-1} \text{ см}^2$.

Зависимость κ и λ выражается уравнением:

$$\lambda = \frac{1000}{n} \cdot \kappa, \quad (4)$$

где n – нормальная концентрация.

Таким образом, в кондуктометрии аналитическим сигналом является электропроводность. Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

Прямая кондуктометрия. Измеряют электропроводность исследуемого раствора и по градуировочному графику, построенному в тех же условиях для стандартных растворов, определяют концентрацию исследуемого раствора. Метод нашел ограниченное применение, так как он неселективен, то есть электропроводность – величина аддитивная, обусловленная присутствием всех ионов. Тем не менее метод используется для непрерывного контроля производства: качества пищевых продуктов, определения влажности различных материалов (бумаги, газов, зерна, текстильных материалов) и широко применяется для определения общего солевого состава воды (речной, минеральной, дистиллированной); для определения растворимости малорастворимых электролитов; определения констант диссоциации электролитов, в том числе комплексных соединений (K). Нередко его сочетают с такими методами, как потенциометрия, рефрактометрия, хроматография. Однако сложности зависимости электропроводности от концентрации существенно отражаются на этом методе. С ростом концентрации электропроводность вначале растет, а при более высоких концентрациях ($>3 \text{ н}$) резко уменьшается. Этот метод применим для анализа разбавленных растворов.

Кулонометрия. Высокую чувствительность и точность анализа обеспечивают методы прямой кулонометрии и кулонометрического титрования. В основе метода – определение концентрации исследуемого ве-

щества путем регистрации количества электричества, затраченного на электролиз вещества при потенциале электрода, равном потенциалу выделения анализируемого вещества.

В соответствии с законом Фарадея масса (m , г) и количество электричества (Q , кулон) находятся в зависимости, выраженной уравнением

$$m = \frac{QM}{nF}, \quad (5)$$

где M – молярная масса вещества, г/моль; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, равное 96 487 Кл/моль.

Кулонометрический анализ проводится как при контролируемом потенциале рабочего электрода, так и при контролируемом токе прошедшего через электролитическую ячейку. При этом важно, чтобы все электричество тратилось на основной электрохимический процесс, и более точно проводить определение количества электричества (Q).

Потенциометрия. Потенциометрический метод, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов, используют для определения содержания веществ в растворе и измерения различных физико-химических величин. В потенциометрии обычно применяют гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом). Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется индикаторным. Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется **электродом сравнения**. Величину ЭДС можно рассчитать по разности потенциалов этих электродов.

Зависимость величины электродного потенциала (ЭП) от активности ионов в растворе выражается уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C, \quad (6)$$

где E_0 – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная (8,313 Дж/моль·К); T – абсолютная температура; n – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; F – число Фарадея (96500 Кл); C – концентрация, моль/дм³. После преобразований уравнение принимает вид:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg C. \quad (7)$$

Электроды. В потенциометрическом методе анализа используют два основных класса электродов:

– электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов, так называемые электронообменные (электроды первого, второго рода и окислительно-восстановительные);

– электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции. Такие электроды называют мембранными, или ионообменными, их называют также ионоселективными.

Обратимые электроды – электроды, у которых скачки потенциалов зависят от концентрации в соответствии с термодинамическими уравнениями. На обратимых электродах быстро устанавливается равновесие, и скачки потенциалов остаются неизменными во времени. При прохождении электрического тока скачки потенциалов не должны значительно изменяться; а после выключения тока быстро должно устанавливаться равновесие. Электроды, не удовлетворяющие этим требованиям, называются необратимыми. В потенциометрии используют обратимые электроды.

Электроды I рода – электроды, находящиеся в равновесии с катионами, одноименными с металлом, и обратимые по отношению к ним. Простейший электронообменный электрод – металлическая пластинка, погруженная в раствор или расплав электролита Zn/Zn^{2+} ; Cu/Cu^{2+} и т. д.

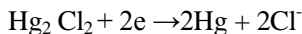
Электродом сравнения является стандартный водородный электрод (СВЭ) – электрод I рода – $Pt(H_2)/2H^+$. Стандартный водородный электрод (СВЭ) неудобен в работе, его заменяют электродами II рода – насыщенным каломельным электродом (н.к.э.) и хлорсеребряным (х. с. э.).

Электроды II рода – электроды, состоящие из металлической пластинки, покрытой малорастворимой солью этого металла, и обратимые по отношению к анионам соли. $Ag/AgCl/Cl$ (х. с. э.); $Hg/Hg_2Cl_2/Cl$ (н. к. э.)

Концентрация Cl^- поддерживается на определенном уровне путем добавления раствора хорошо растворимой соли с тем же анионом (KCl). Отличительной особенностью электродов сравнения, применяемых в аналитической практике, является простота изготовления (доступность), воспроизводимость потенциала и низкий температурный коэффициент. Этим требованиям отвечают х. с. э. и н. к. э.

Хлорсеребряный электрод (х. с. э.) – электрод, чувствительный к анионам Cl^- , которые образуют осадки с катионами металла электрода (Ag^+). Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую равномерным слоем $AgCl$, который хорошо проводит электрический ток. Проволоку погружают в насыщенный раствор KCl . В растворе устанавливается равновесие $AgCl_{(тв)} + e \rightarrow Ag_{(тв)} + Cl^-$, то есть его потенциал определяется концентрацией Cl^- – ионов.

Насыщенный каломельный электрод (н. к. э.) изготовлен на основе металлической ртути и каломели Hg_2Cl_2 . Электрохимическое уравнение, характеризующее поведение электрода, описывается полуреакцией



Так же, как и в случае х. с. э. потенциал зависит от концентрации Cl^- ионов.

Ионоселективные электроды – это электроды, обратимые по катионам или анионам, сорбируемыми твердой или жидкой мембраной. Они делятся на группы:

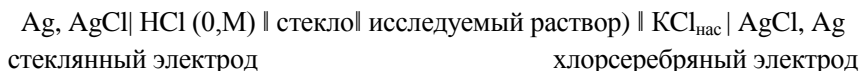
- стеклянные электроды;
- твердые электроды с гомогенной или гетерогенной мембраной;
- жидкостные электроды (на основе ионных ассоциативов, хелатов металлов или нейтральных лигандов);
- газовые электроды;
- электроды для измерения активности (концентрации) биологических веществ.

Мембранные электроды имеют форму пластинок из ионообменного материала, контактирующих с двумя растворами электролита $\text{MX}_1(c_1)$ /мембрана/ $\text{MX}_2(c_2)$.

Среди ионоселективных электродов наибольшее применение получил стеклянный электрод, предназначенный для измерения pH.

Стеклянный электрод – это система, включающая сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из специального электродного стекла. Такой электрод снабжен токоотводом. В качестве внутреннего стандартного раствора в стеклянном электроде используют 0,1 М раствор хлористоводородной кислоты, обычно с добавкой хлорида натрия и калия. Можно использовать также какой-либо буферный раствор с добавкой хлоридов или бромидов. Токоотводом служит хлорсеребряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра. К токоотводу припаивают изолированный, экранированный провод. Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлорсеребряным электродом сравнения.

Применяемую при этом электрохимическую цепь можно записать следующим образом:



Потенциал стеклянного электрода обусловлен обменом ионов щелочных металлов, находящихся в стекле с ионами водорода из раствора. Энергетическое состояние ионов в стекле и растворе различно. Это приводит к тому, что ионы водорода так распределяются между стеклом

и раствором, что поверхности этих фаз приобретают противоположные заряды: между стеклом и раствором возникает разность потенциалов, значение которой зависит от рН раствора. В лабораторной практике стеклянные электроды применяют для измерения рН.

4.2. Спектральные методы Абсорбционные спектроскопические методы

Методы анализа, основанные на **измерении уменьшения интенсивности (или мощности) потока электромагнитного излучения** составляют группу абсорбционных спектроскопических методов.

Поглощая электромагнитные излучения, молекулы и атомы вещества переходят в **энергетически возбужденное состояние**.

Поглощенная атомами или молекулами избыточная энергия расходуется на повышение их колебательной, вращательной или поступательной энергии, в некоторых случаях выделяется вторичное излучение или проходят фотохимические процессы.

В *спектрофотометрии и колориметрии* используют **избирательное поглощение молекулами вещества**, полученного в результате химической реакции с определяемым компонентом. Молекулы поглощающего вещества при поглощении энергии переходят из основного в возбужденное состояние, то есть из состояния с минимальной энергией E_0 в состояние с большей энергией E_1 .

В возбужденном состоянии молекулы или атомы находятся короткое время (10^{-9} – 10^{-8} с); затем электроны самопроизвольно (спонтанно) переходят на более низкий энергетический уровень или на уровень основного состояния.

Вызванные поглощением определенных квантов электромагнитного излучения электронные переходы характеризуются **строго определенными полосами поглощения в электронных спектрах** поглощающих молекул.

Поглощение квантов электромагнитного колебания происходит только в том случае, если энергия поглощаемого кванта совпадает с разностью энергий ΔE между квантованными энергетическими уровнями в возбужденном E_1 и основном E_0 состояниях поглощающей молекулы:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu \quad (8)$$

где h – постоянная Планка ($6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); ν – частота поглощаемого излучения, герц (Гц) (с^{-1}), .

В зависимости от типа поглощаемого излучения и способа преобразования избыточной энергии веществом различают следующие абсорбционные методы анализа:

– **молекулярный абсорбционный анализ** основан на поглощении электромагнитных излучений *молекулами или сложными ионами* в ультрафиолетовой (УФ), видимой или инфракрасной (ИК) областях спектра. К этой группе методов относят спектрофотометрию, колориметрию и ИК-спектроскопию;

– **нефелометрический метод** основан на измерении *рассеянного света взвешенными частицами* анализируемого вещества;

– **турбидиметрический метод** анализа основан на измерении *поглощенного света взвешенными частицами* анализируемого вещества;

– **люминесцентный (флуориметрический) анализ**. Основан на измерении *излучения* (интенсивности или суммы света), возникающего в результате выделения избыточной энергии *возбужденными молекулами* анализируемого вещества;

– **атомно-абсорбционный анализ**. Основан на *поглощении световой энергии атомами* определяемого вещества.

Фотометрический анализ

В фотометрическом анализе используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой и ИК областях спектра. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, то есть в интервале длин волн 400–760 нм. Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью достаточно несложных и относительно недорогих приборов (рис. 12).

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различия в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора. Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, цветная реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо. Окраска образующейся аналитической формы (соединения определяемого компонента со специфическим реактивом) должна быть устойчивой во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию (закон Бугера – Ламберта – Бера).

В неорганическом фотометрическом анализе наиболее часто используют реакции комплексообразования ионов определяемых элементов с неорганическими и, особенно, с органическими реагентами; реже – реакции окисления-восстановления, синтеза и других типов. В органическом фотометрическом анализе чаще применяют реакции синтеза окрашенных соединений, которыми могут быть азосоединения,

полиметиновые и хинониминовые красители, ациформы нитросоединений и др. Иногда используют собственную окраску веществ.

В фотометрическом анализе применяют вещества практически всех известных классов. Достаточная интенсивность окраски, обеспечивающая надежное определение микрокомпонентов, то есть низкий предел обнаружения вещества и контрастность реакции. Это свойство определяется разностью положения полос поглощения исходных веществ и продуктов реакции.

Для количественного определения вещества фотометрическим методом определяемый компонента переводят в соединение, поглощающее электромагнитные излучения, а затем определяют ослабление мощности (интенсивности) потока излучения при прохождении его через поглощающую среду определенной толщины. Необходимо количественно определить *абсорбцию* электромагнитного излучения полученным раствором (газом или твердыми *прозрачными* веществами).

Проходя через прозрачный слой газа, жидкости или твердого тела часть электромагнитного излучения селективно поглощается. Интенсивность электромагнитного излучения при этом уменьшается. При прохождении монохроматического пучка электромагнитного излучения через слой прозрачного вещества, помещенного в кювету, часть этого излучения поглощается веществом, часть излучения отражается, а часть проходит через раствор.

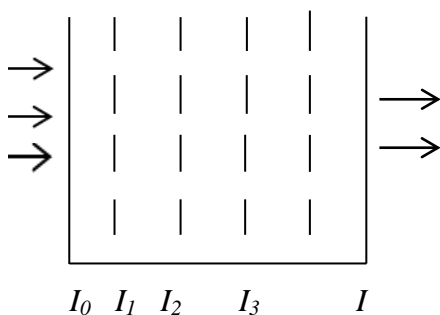


Рис. 12. Изменение интенсивности светового потока при прохождении через окрашенный раствор

Интенсивность падающего излучения:

$$I_0 = I + I_n + I_{om}, \quad (9)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения; I – интенсивность излучения, прошедшего через раствор; I_n – интенсивность излучения поглощенного раствором; I_{om} – интенсивность отраженного излучения.

Интенсивность отраженного излучения достаточно мала по сравнению с интенсивностью излучения, поглощенного веществом и прошедшего через раствор. Кроме того, в фотометрическом анализе сравнивают интенсивности излучения, прошедшего через исследуемый раствор и растворитель (или раствор сравнения), в которых интенсивности отраженного излучения будут равны. Поэтому интенсивностью отраженного излучения можно пренебречь.

Закон Бугера–Ламберта–Бера

Разделим (мысленно) длину твердого тела, раствора или газа, через которые проходит излучение на ℓ единиц (рисунок 6). Когда излучение пройдет через 1-й участок, его интенсивность ослабится в n раз и в конце 1-го участка будет равна

$$I_1 = \frac{I_0}{n}, \quad (10)$$

где n – число, большее единицы, которое характеризует поглощение данного вещества.

Конец 1-го участка является началом 2-го. Во 2-ой участок раствора попадает поток света с интенсивностью I_1 . При прохождении через 2-ой участок произойдет ослабление излучения в такой же степени, то есть в n раз. Таким образом, в конце 2-го участка интенсивность потока излучения равна

$$I_2 = \frac{I_1}{n}. \quad (11)$$

Из уравнения (10), получим

$$I_2 = \frac{I_0}{n} = \frac{I_0}{n^2}. \quad (12)$$

После прохождения 3-го участка интенсивность излучения составит

$$I_3 = \frac{I_2}{n} = \frac{I_0}{n^3}$$

и т. д.

Когда поток излучения пройдет через всю толщину ℓ (то есть через ℓ участков), интенсивность выходящего потока равна

$$I = \frac{I_0}{n^\ell} \quad (13)$$

Интенсивность поглощения раствора характеризуется отношением I_0/I : чем больше поглощает раствор, тем меньше I по сравнению с I_0 и тем больше отношение I_0/I . Это отношение (ослабление излучения) зависит от толщины слоя раствора. Согласно уравнению (13) эту зависимость можно выразить уравнением

$$\frac{I_0}{I} = n^\ell, \quad (14)$$

или логарифмируя
$$lg \frac{I_0}{I} = \ell \cdot \ell gn. \quad (15)$$

Величину $\ell g I_0/I$ называют оптической плотностью A раствора (газа или твердого тела):

$$A = \ell g \frac{I_0}{I} \quad (16)$$

Это выражение называют поглощением или экстинкцией раствора.

Величина n в уравнениях (10)–(15) зависит от свойств поглощающего свет вещества и для каждого данного вещества остается постоянной.

Обозначим постоянную величину ℓgn через ε , тогда можно записать

$$A = \varepsilon \ell = \ell g \frac{I_0}{I}. \quad (17)$$

Ослабление интенсивности светового потока при прохождении через раствор, газ или твердое тело, зависит от количества поглощающих свет центров, встречающихся на пути потока излучения, то есть концентрации C .

Следовательно, можно написать

$$A = \varepsilon C \ell. \quad (18)$$

Таким образом, выражение оптической плотности A будет иметь вид:

$$A = \ell g \frac{I_0}{I} = \varepsilon C \ell. \quad (19)$$

Эту зависимость называют законом Бугера (Ламберта–Бера).

Если в уравнении (19) концентрация C выражена в моль/л поглощающего излучение соединения, а толщина слоя ℓ – в см, то ε выражает молярный коэффициент светопоглощения.

Молярный коэффициент поглощения численно равен оптической плотности $1 M$ раствора при толщине слоя 1 см.

Молярный коэффициент поглощения ε *характеризует внутренние свойства вещества (природу вещества)*. Не зависит от объема раствора, толщины слоя и интенсивности освещения: $\varepsilon \neq f(V, \ell, I)$

Величина ε является наиболее важной и объективной характеристикой чувствительности фотометрического определения. Значения ε в области максимума для различных поглощающих свет соединений сильно различаются.

Так, полосы поглощения «простых» ионов (аквакомплексов) меди, никеля и других в видимой части спектра характеризуются низкими значениями.

Окрашенные аммиакаты, пероксидные и другие однороднолигандные комплексы имеют значения $\varepsilon \approx 10^2$ – 10^3 . Многие комплексы с органическими реактивами (ализаринаты, дитизонаты и т. п.) имеют очень высокие значения ε – порядка 10^4 и 10^5 .

Условия выполнения закона

1. Справедлив для всех областей электромагнитных излучений от рентгеновского излучения до радиоволн

2. Излучение должно быть монохроматическим. Если при измерении оптической плотности пользуются светофильтром с достаточно широкой областью пропускания света, то наблюдается отклонение от прямой пропорциональности между оптической плотностью и концентрацией вещества (физические причины отклонения).

3. Справедлив для разбавленных растворов, для концентраций веществ меньше $0,01 M$ (физические причины отклонения). При больших концентрациях частицы, поглощающие свет, настолько близко расположены друг к другу, что каждая частица влияет на распределение заряда соседних частиц, что приводит к изменению способности частиц поглощать свет данной длины волны. В этом случае наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости поглощение – концентрация

4. Закон справедлив в том случае, если с изменением концентрации вещества оно не претерпевает никаких химических изменений: не происходит ассоциация молекул при высокой концентрации вещества, вещество не диссоциирует на ионы, не подвергается гидролизу и др. (химические причины отклонения).

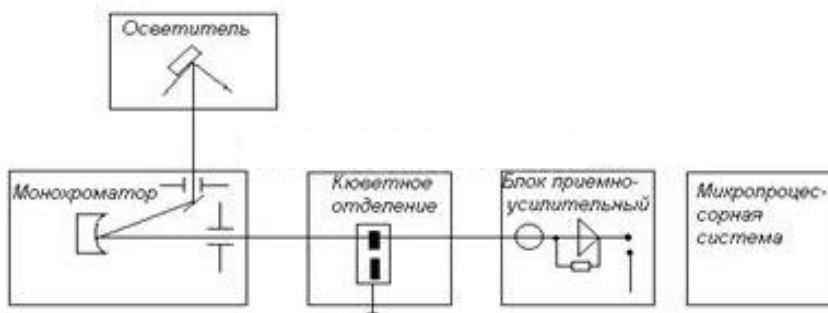


Рис. 13. Устройство и принцип действия фотометрических приборов

Назначением спектральных приборов является выделение излучения в узких спектральных интервалах в пределах заданной области спектра (рис. 13).

Принципиальная оптическая схема фотометра КФК-3

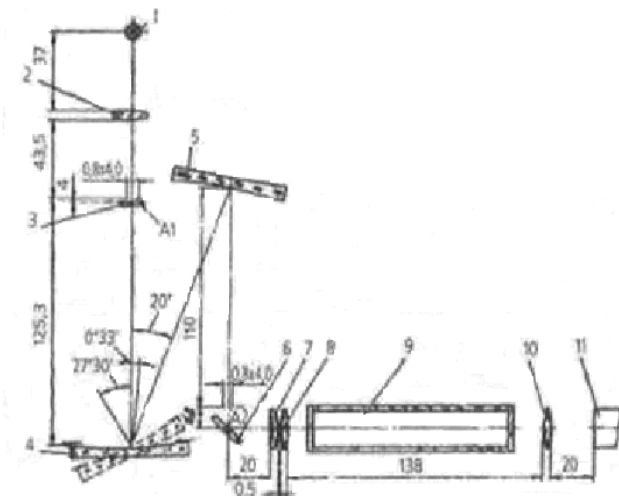


Рис. 14. Принципиальная оптическая схема КФК-3:

1 – нить лампы; 2 – конденсор; 3 – световой фильтр; 4 – вогнутая дифракционная решетка; 5 – вогнутое зеркало; 6 – дифракционная решетка; 7,8 – объектив; 9 – кюветы; 10 – линзы; 11 – приемник

Принцип работы фотометра (рис. 14). Нить лампы (1) изображается конденсором (2) в плоскости диафрагмы Д1 (0,8×4,0), заполняя светом щель диафрагмы. Далее диафрагма Д1 изображается вогнутой дифракционной решеткой (4) и вогнутым зеркалом (5) в плоскости такой же щелевой диафрагмы Д2 (0,8×4,0). Дифракционная решетка (6) и зеркало создают в плоскости диафрагмы Д2 растянутую картину спектра. Поворачивая дифракционную решетку вокруг оси параллельной штрихам решетки, выделяют щелью диафрагмы Д2 излучение любой длины волны от 315 до 990 нм. Объектив (7, 8) создает в кюветном отделении слабо светящийся пучок света и формирует увеличенное изображение щели Д2 перед линзой (10). Линза (10) сводит пучок света на приемнике (11) в виде равномерно освещенного светового кружка. Для уменьшения влияния рассеянного света в УФ области спектра за диафрагмой Д1 установлен световой фильтр (3), который работает в схеме при измерениях в спектральной области 315–400 нм, а затем автоматически выводится. В кюветное отделение (между объективом 7, 8 и линзой 10) устанавливаются прямоугольные кюветы (9).



Рис. 15. Спектрофотометр

Фотометрический метод позволяет определять катионы, анионы, органические молекулы в объектах окружающей среды, сельскохозяйственной продукции, продуктах питания и т. д. Преимущества метода заключаются в простоте выполнения, достаточной чувствительности, относительной дешевизне (рис. 15).

Атомно-эмиссионный спектральный анализ

Природа атомных или ионных спектров. При поглощении энергии атомом электрон перепрыгивает на орбиту с более высоким уровнем энергии. Атом может переходить на более низкое энергетическое состояние, испуская фотон, $h\nu$ (рис. 16).

Основное состояние \longrightarrow возбуждение.

Ионы также имеют основное и возбужденное состояние, вследствие чего они могут поглощать или испускать энергию в таких же как у атома процессах возбуждения и перехода в состояние с более низкой энергией.



Рис. 16. – Модель атома Бора

При поглощении энергии атомом электрон перепрыгивает на орбиту с более высоким уровнем энергии. Атом может переходить на более низкое энергетическое состояние, испуская фотон, $h\nu$.

Связь между разностью энергий и длиной волны описывает формула Планка:

$$E = h\nu, \quad (20)$$

где E – разность энергий между двумя уровнями, h – постоянная Планка, ν – частота излучения. Подставляя c / λ вместо ν , где c – скорость света, λ – длина волны, получим:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}. \quad (21)$$

Это уравнение свидетельствует, что энергия и длина волны связаны обратно пропорционально, то есть при увеличении энергии длина волны уменьшается, и наоборот. Длина волны эмиссионного перехода f больше, чем длина волны эмиссионного перехода g , так как разность энергий для f меньше, чем для перехода g .

Каждый элемент имеет собственный характеристический ряд энергетических уровней и свой собственный уникальный ряд длин волн поглощения и эмиссии. Именно это свойство делает спектрометрию аналитическим методом, уникальным для каждого элемента (рис. 17).

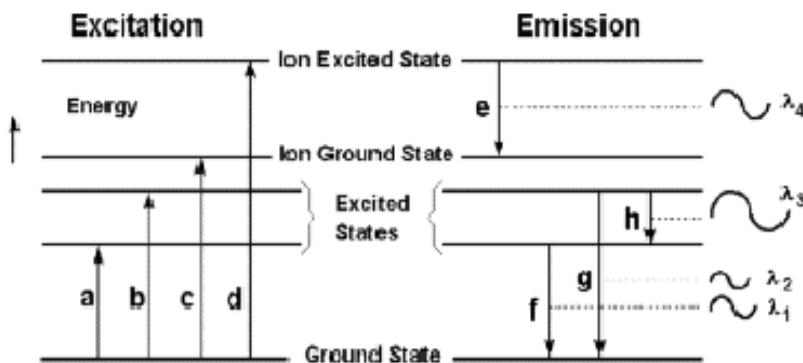


Рис. 17. Диаграмма уровней энергии:

a, b – возбуждение; c – ионизация; d – ионизация / возбуждение;
e – ионная эмиссия; f, g, h – атомная эмиссия

Область электромагнитного спектра ультрафиолет (УФ)/видимый свет (ВС) (160–800 нм) – чаще всего используется в аналитической атомной спектрометрии.

Аналитические методы атомной спектрометрии

В *атомной абсорбционной спектрометрии (ААС)* свет с характеристической для исследуемого элемента длиной волны проходит сквозь атомный пар. Часть этого света *поглощается* атомами данного элемента (рис. 18).

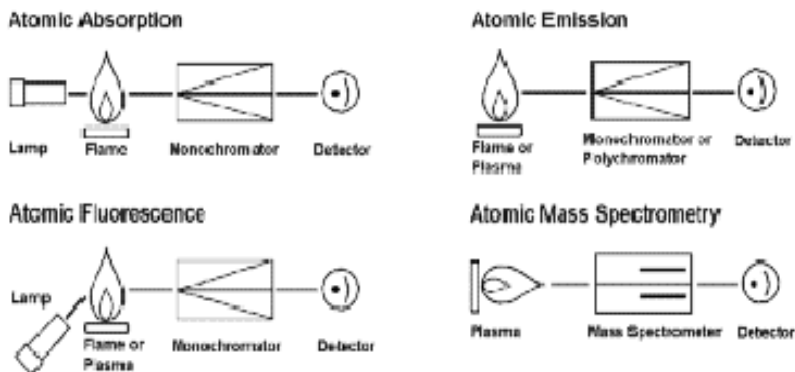


Рис. 18. Системы атомной спектрометрии

Количество света, поглощенного этими атомами, затем измеряется и используется для определения концентрации элемента в пробе.

В *оптической эмиссионной спектрометрии (ОЭС)* образец подвергается действию высоких температур, достаточных для диссоциации на атомы и для значительного числа столкновений, вызывающих возбуждение (и ионизацию) атомов пробы. Атомы и ионы в состоянии возбуждения могут путем термических и радиационных (эмиссионных) передач энергии переходить в состояния с меньшей энергией. В **ОЭС измеряется интенсивность света, испускаемого на определенных длинах волн, и используется для определения концентраций исследуемых элементов.**

В *атомной флуоресцентной спектрометрии (АФС)* источник света, такой же, как в ААС, применяется для возбуждения атомов только исследуемого элемента путем переходов за счет поглощения излучения. Когда эти **отдельно возбужденные атомы, излучая, переходят на более низкие уровни, их эмиссия измеряется для определения концентрации, так же, как в ОЭС.**

Метод *атомной масс-спектрометрии* связан с методами атомной спектрометрии. Вместо измерения поглощенной эмиссии или флуоресценции излучения от такого высокотемпературного источника, как пламя или плазма, в масс-спектрометрии измеряется число однозарядных ионов из числа элементов в пределах пробы. Подобно функции монохроматора в эмиссионной/абсорбционной спектрометрии, разделяющему свет по длине волны, квадрупольный масс-спектрометр в **атомной масс-**

спектрометрии разделяет ионы различных элементов по их отношению массы к заряду.

Источники атомизации и возбуждения

Источники нагрева, используемые в аналитической атомной спектрометрии для диссоциации молекул пробы на свободные атомы: *пламена, печи и электрические разряды.*

Пламена и печи обеспечивают нагрев, достаточный для диссоциации большинства типов молекул на свободные атомы. Исключения – огнеупорные карбиды и оксиды, которые могут существовать в виде молекул выше температур 3000–4000 °К пламени и печи.

Пламена и печи используются в эмиссионной спектрометрии для возбуждения многих элементов. Однако большинство свободных атомов в типичных пламенах и печах находятся в основном состоянии, поэтому предпочтительным методом обнаружения исследуемых элементов является *абсорбционная* спектрометрия. Исключениями являются элементы с самым низким по энергии состоянием возбуждения, которое легко заселяется электронами при нагреве в пламени или печи (литий, натрий, калий). Пламенная эмиссионная спектрометрия считается предпочтительным методом детектирования щелочных элементов.

Электрические разряды создаются приложением токов или потенциалов к электродам в атмосфере инертных газов и дают более высокие температуры, чем обычные пламенные системы.

Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Плазма. Недавно для ОЭС в качестве источников атомизации/возбуждения стали использоваться другие типы разрядов - плазмы.

Плазма – это форма материи, содержащая, кроме нейтральных атомов, радикалов и молекул, заметную долю (>1 %) электронов и положительных ионов.

Характерные свойства плазмы – способность проводить электричество и испытывать действие магнитного поля.

Используемые в аналитической ОЭС плазмы являются ионизированными газами с высокой энергией. Они получаются в инертных газах. Плазменные разряды значительно горячее пламен и печей и используются не только для диссоциации образцов любого типа, но и возбуждения и/или ионизации атомов для атомной и ионной эмиссии. Современным достижением среди плазменных источников в аналитической оптической эмиссионной спектрометрии является *аргоновая индуктивно связанная плазма* (ИСП).

Аргонная ИСП может эффективно генерировать однозарядные ионы в элементной среде пробы. Она служит идеальным источником, использующимся совместно с масс-спектрометрами. Такая комбинация ИСП и масс-спектрометра называется ИСП-МС.

4.3. Общие характеристики ИСП-ОЭС

Аргон пропускается через горелку, состоящую из трех concentрических трубок из кварца. Медная катушка, называемая катушкой индуктора, окружает верхний конец горелки и соединяется с генератором радио-частоты (РЧ).

Когда энергия РЧ (700–1500 Вт) прикладывается к катушке индуктора, в ней возникает ток переменных колебаний с частотой, соответствующей частоте генератора. Такое РЧ-колебание тока в катушке вызывает появление в верхней зоне горелки РЧ электрического и магнитного полей. При прохождении через горелку аргона пропускается искра, срывающаяся с атомов аргона несколько электронов. Эти электроны захватываются магнитным полем и ускоряются (рис. 19).

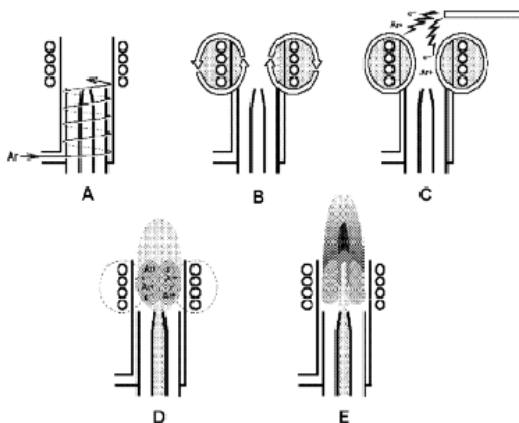


Рис. 19. Поперечный разрез ИСП-горелки и катушки, описывающий последовательность поджига: А – пропускание газа аргона через горелку; В – приложение к катушке энергии РЧ; С – образование искрой в аргоне нескольких электронов; D – свободные электроны ускоряются РЧ полем, с дальнейшей ионизацией и образованием плазмы; Е – поток распылителя, несущий аэрозоль с пробой, пробивает отверстие в плазме

Увеличение энергии электронов таким использованием катушки называется *индуктивным связыванием*. Электроны высокой энергии сталкиваются затем с другими атомами аргона, срывая дополнительные электроны (рис. 19).

Эта ударная ионизация газа аргона продолжается в виде цепной реакции, превращая газ в плазму, состоящую из атомов аргона, электронов и ионов аргона, с формированием так называемого разряда с индуктивно-связанной плазмой (ИСП).

Этот разряд затем поддерживается в пределах горелки и катушки нагрузки с постоянной передачей им энергии РЧ посредством процесса индуктивного связывания.

Разряд ИСП

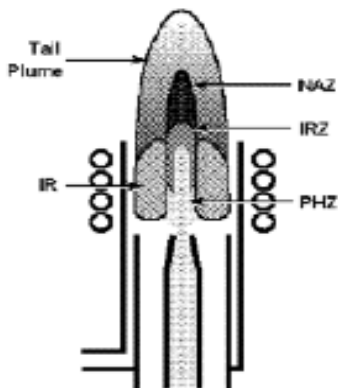


Рис. 20. Зоны ИСП:

ОИ (IR) – область индукции,
ЗПН (PHZ) – зона преднагрева,
ЗНИ (IRZ) – зона начального
излучения,
НАЗ (NAZ) – нормальная
аналитическая зона

Разряд ИСП появляется в виде очень интенсивного бриллиантно-белого разряда в виде капли (рис. 20). В основании разряд имеет вид тороида, или форму «пончика», так как несущий пробу поток распылителя буквально протыкает отверстие в центре разряда. Тело «пончика» называется *областью индукции* (ОИ), поскольку это область, в которой имеет место индуктивная передача РЧ-энергии от катушки к плазме. Это также область, из которой испускается большая часть белого света, называемого *аргоновым континуумом*.

Функции плазмы

Первая функция высокотемпературной плазмы – *удаление (десольватация) растворителя* из аэрозолей с оставлением образца в виде микроскопических частиц соли. На последующих стадиях эти частицы разлагаются на молекулы (испарение), затем на атомы (атомизация). Процессы, происходящие в зоне преднагрева (ЗПН), являются теми же процессами, которые имеют место в пламенах и печах атомной абсорбционной спектроскопии (рис. 21).

После десольватации, испарения и атомизации аэрозоля образца у плазмы остается одна или две функции. Это функции *возбуждения и ионизации*.

Для испускания атомом или ионом характеристического излучения один из его электронов должен быть переведен в процессе возбуждения на более высокий энергетический уровень. Поскольку у многих элементов самые сильные линии эмиссии от ИСП имеют возбужденные ионы,

то для некоторых элементов может также потребоваться процесс ионизации. Процессы возбуждения и ионизации преимущественно имеют место в зоне начального излучения (ЗНИ) и нормальной аналитической зоне (НАЗ). НАЗ – это область плазмы, в которой обычно измеряется эмиссия аналита. Процессы, происходящие при вводе капельки пробы в разряд ИСП представлены на рис. 17.

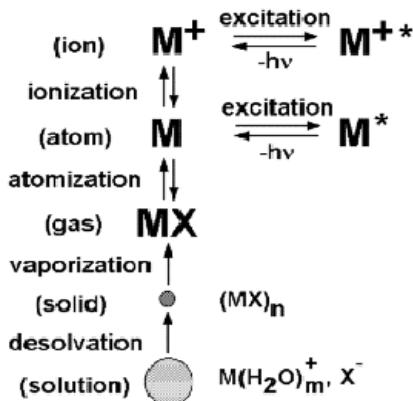


Рис. 21. Процессы, происходящие при вводе капельки пробы в разряд ИСП

Возбуждение и ионизация в ИСП возникает в результате столкновений аналита с электронами высоких энергий.

Главное аналитическое преимущество ИСП над другими источниками эмиссии – способность ИСП испарять, атомизировать, возбуждать и ионизировать эффективно и постоянно обширный ряд элементов, представленных в самых различных типах образцов.

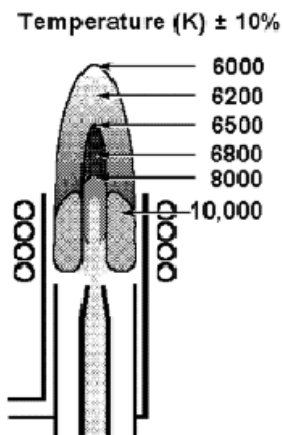


Рис. 22. Температуры зон типичного разряда ИСП

Температуры зон типичного разряда ИСП

Одной из важных причин преимущества ИСП над пламенами и печами – в высокой температуре внутри плазмы. Верхний предел температур пламен и печей находится в районе 3300 К, температура газа в центре ИСП составляет около 6800 К (рис. 22). Кроме повышения эффективности возбуждения и ионизации более высокая температура ИСП также уменьшает или исключает многие из химических помех, встречающихся в пламенах и печах.

Детектирование эмиссии

В ИСП-ОЭС для получения информации о пробе измеряется свет, испускаемый в плазме возбужденными атомами и ионами. Так как они излучают свет нескольких различных длин волн, эмиссия плазмы является полихроматической. Это полихроматическое излучение должно быть разделено на отдельные длины волн так, чтобы можно было идентифицировать эмиссию каждого излучающего объекта и измерить интенсивность эмиссии без помех от эмиссии на других длинах волн. Разделение света по длинам волн делается при помощи монохроматора, используемого для измерения света одной длины волны, или полихроматора – для одновременного измерения света различных длин волн.

Фактическое детектирование света после выделения длин волн выполняется с использованием светочувствительного детектора – фотоумножителя (ФЭУ) или таких современных методов детектирования, как устройства инжекции заряда (УИЗ) или устройства связанного заряда (УСЗ).

Извлечение информации

Получение *качественной* информации, то есть того, *какие элементы* присутствуют в пробе, включает идентификацию наличия эмиссии на длинах волн, характерных для определяемых элементов.

Чтобы убедиться, что наблюдаемая эмиссия может быть классифицирована как принадлежащая искомому элементу, исследуются по крайней мере три спектральные линии элемента. Помехи спектральных линий от других элементов могут внести неопределенность относительно присутствия элемента в плазме. Относительно большое число имеющихся для большинства элементов линий эмиссии дает возможность преодолеть связанные с помехами затруднения, поскольку для искомого элемента всегда существует выбор из нескольких различных линий эмиссии.

Для получения *количественной* информации, определения количества элемента в пробе, используются графики зависимости интенсивности эмиссии от концентрации, называемые кривыми градуировки (рис. 23).

В ИСП вводятся растворы с известными концентрациями искомого элемента, называемые стандартными растворами, и измеряется интенсивность характеристической эмиссии для каждого элемента.

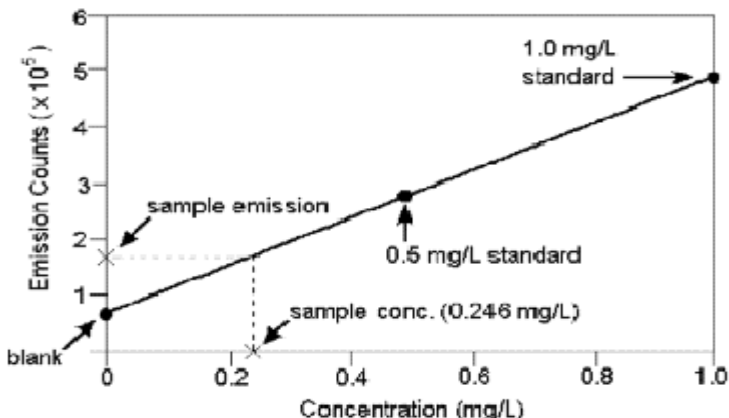


Рис. 23. График зависимости интенсивности эмиссии от концентрации

Рабочие характеристики

Методика ИСП-ОЭС применима для определения большого числа элементов. Пределы обнаружения находятся в диапазоне мкг/л (ppb – одна часть на миллиард). Однако измерения, проведенные на или около предела обнаружения не считаются количественными. Для грубых количественных оценок ($\pm 10\%$) рекомендуется, чтобы концентрация элемента была в пять раз выше предела обнаружения. Для точных количественных результатов ($\pm 2\%$) концентрация должна в 100 раз превышать пределы обнаружения.

ИСП-ОЭС более 70 элементов могут быть определены при низких пределах обнаружения.

Элементы, которые не определяются ИСП-ОЭС в следовых анализах. Элементы, которые естественным путем вносятся в плазму из других, помимо пробы, источников. Например, в аргонной ИСП невозможно определить следы аргона в пробе. Ограничения возникают из-за того, что часто в аргоне есть примеси CO_2 . При использовании воды в качестве растворителя элементы – Н и О, как и С в случае использования органических растворителей. Внесение в плазму воздуха делает затруднительным, хотя и не невозможным, определение Н, N, О и С.

Категория элементов, обычно не определяемых ИСП-ОЭС при следовых уровнях, включает те элементы, атомы которых имеют очень высокие энергии возбуждения – галогены Cl, Br и I. Эти элементы могут определяться, но их пределы обнаружения слишком плохие по сравнению с большинством определяемых с помощью ИСП элементов.

Категория *искусственных* элементов, которые обычно радиоактивны или имеют такие короткие времена жизни, что для их определения предпочтительней использование гамма-спектрометрии.

Метод ИСП-ОЭС способен определять большое число элементов в широком диапазоне концентраций, главное его преимущество состоит в *определении нескольких элементов в одном анализе*. Причина в том, что все сигналы эмиссии, необходимые для получения качественной или количественной информации, испускаются плазмой в одно и то же время.

Методология ИСП-ОЭС

Собрание методов, параметров и инструментария, используемых для проведения анализа, называется *методологией*.

Первоначально необходимо решить какие элементы надо определить в пробе.

Первый этап анализа – приготовление проб и стандартов для ввода в ИСП. Зависит от физических и химических характеристик проб и представляет собой всю гамму от простого растворения до сложных серий химических реакций и других подготовительных шагов.

Следующий этап анализа – метод ввода пробы и используемой для этого аппаратуры.

Следующий шаг в разработке методологии анализа – программирование прибора с использованием программного обеспечения для сбора данных и их обработки. Для этого необходимо принять решения относительно рабочих режимов, выбора длины волны, градуировки прибора, измерения эмиссии и фактического анализа пробы (рис. 24).

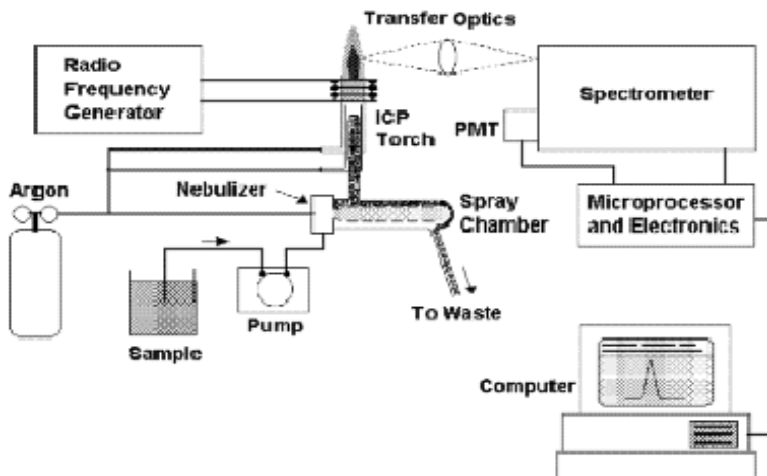


Рис. 24. Основные компоненты и схема типичного прибора ИСП-ОЭС

После приготовления проб и стандартов, настройки аппаратуры и программирования компьютера, вводят в плазму растворы стандарта и фонового раствора. За градуировкой следует ввод проб.

Приготовление проб и стандартов

Основными целями приготовления проб для ИСП-ОЭС являются:

- 1) перевод образца в раствор (если он не находится уже в растворе);
- 2) стабилизация раствора, содержащего образец, особенно при наличии низких концентраций аналита;
- 3) снижение концентрации аналита до пределов рабочего диапазона прибора путем разбавлений или предварительного концентрирования;
- 4) обеспечение воспроизводимости распыления содержащего образец раствора.

Третья цель трудно достижима для образцов, содержащих очень высокие или очень низкие концентрации аналита. В этих случаях может потребоваться приготовление двух различных разбавлений пробы.

Применение ИСП-ОЭС

Окружающая среда – анализ почв, осадков, поверхностных, подземных, сточных вод, бытовых и промышленных отходов, угля и каменноугольной летучей золы, пыли, других взвесей в воздухе, тканей животных и растений.

Сельское хозяйство и пищевые продукты – почвы, удобрения, растительные материалы, корма, пищевые продукты, животные ткани и жидкости. Определение следовых металлов в пиве и вине; анализ новой формулы на Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P, K, Na и Zn; определение страны производителя апельсинового сока по анализу следовых элементов; определение 14 элементов в земляном орехе.

Биология и медицина (примеры) – определения Cr, Ni и Cu в моче; Cu в мозговой ткани; Se в печени, Cr в кале; Ni в грудном молоке; B, P и S в костях; следовых элементов в тканях устрицы и тунца.

Геология – определения главных, побочных и следовых соединений в различных породах, почвах и родственных материалах.

Металлы – определение главных, побочных и следовых соединений элементов в металлах и родственных материалах. Метод используется для анализа сырья, контроля продукции, контроля качества выпускаемых изделий, а также в текущих анализах лаборатории.

Пламенная фотометрия

Пламенная фотометрия – раздел атомно-эмиссионного спектрального анализа. Основой метода является возбуждение в пламени спектра

определяемого элемента и непосредственное измерение интенсивности свечения аналитической линии.

Анализируемый раствор с помощью распылителя переводят в аэрозоль и подают в пламя горелки. Под действием высокой температуры испаряется растворитель, удаляется кристаллизационная вода, испаряются твердые остатки, молекулы которых распадаются на атомы и, возбуждаясь, испускают спектр. Термическая энергия высокотемпературного пламени значительно ниже энергии дуги или искры. Поэтому в пламени возбуждаются только наиболее чувствительные спектральные линии с низкими потенциалами возбуждения. Число элементов, определяемых этим методом, значительно меньше, чем при возбуждении электрическими источниками света.

В пламенном фотометре любого типа различают три основные части: систему возбуждения; систему выделения аналитической спектральной линии; систему регистрации интенсивности излучения линии.

Система возбуждения спектральных линий состоит из распылителя и распылительной камеры, смесителя-отстойника, горелки и пламени. Топливом для горелки служат горючие газы и газ-окислитель – баллонный кислород или сжатый воздух от компрессора.

Система выделения спектральной линии состоит из светофильтров или спектральных приборов – монохроматоров. Светофильтр выбирают таким образом, чтобы максимум его пропускания совпадал с длиной волны спектральной линии или молекулярной полосы определяемого элемента. Для разделения нескольких близко расположенных спектральных линий применяют монохроматоры или полихроматоры – спектральные приборы, у которых на выходе установлены щели, которые позволяют выделить необходимые линии (рис. 25).

Регистрирующая система. В нее входят фотоэлементы или фотоэлектромножители (ФЭУ), усилительные и регистрирующие приборы.

Основными факторами, определяющими свойства и температуру пламени, являются:

- состав горючей смеси, состоящей из газа-топлива и газа-окислителя;
- количество и состав вводимого в пламя анализируемого раствора;
- закономерности процесса генерации аэрозоля и испарения капель, формирующие действие сопла горелки на поток аэрозоля.

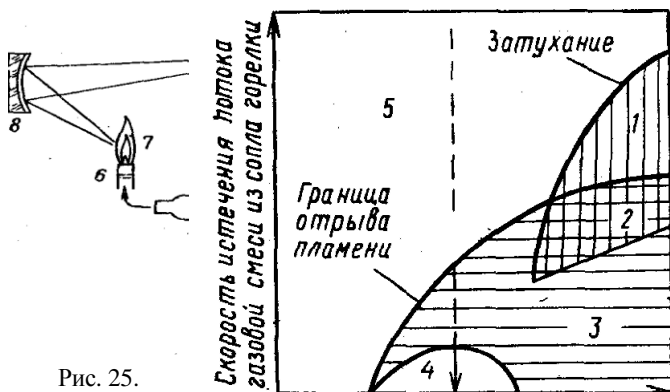


Рис. 25.

Принципиальная схема пламенного спектрофотометра:

- 1 – анализируемый раствор; 2 – подача газа-окислителя (воздух, воздух, обогащенный кислородом); 3 – распылитель; 4 – отстойник-смеситель; 5 – подача газа-топлива; 6 – горелка; 7 – пламя; 8 – зеркало-конденсор; 9 – монохроматор (светофильтр, прибор); 10 – фотозлемент, фотоумножитель; 11, 12 – усилитель и отсчетно-регистрирующее устройство

В ламинарном пламени нераспыляющей горелки различают три основные зоны: внутренний и внешний конусы и тонкую высокотемпературную зону. Поверхность внутреннего конуса пламени определяется положением фронта горения газовой смеси. Для стабилизации пламени в пространстве необходимо, чтобы скорость истечения потока газов из сопла горелки и скорость распространения фронта горения газовой смеси были примерно одинаковыми (рис. 26).

Скорость распространения фронта горения для обычно применяемых в пламенной фотометрии смесей горючих газов с воздухом составляет 0,2–0,4 м/с, а с кислородом – на порядок выше. Поэтому для обеспечения стабильного режима горения необходимо выбирать и соответствующую скорость истечения горючей смеси из сопла горелки.

Зона 3 устойчивого горения соответствует допустимому соотношению скоростей горения и истечения потоков газов. Если же скорость истечения превысит некоторую критическую, то фронт горения может удалиться от краев сопла. Тогда произойдет «отрыв» (зона 1), и пламя погаснет. При недостаточной скорости истечения происходит проскок пламени внутрь горелки (зона 4), что может вызвать повреждение всей системы.

Рис. 26. Диаграмма зон устойчивости горения ламинарного пламени:
 1 – оторвавшееся пламя; 2 – нестабильное положение пламени;
 3 – зона устойчивого горения; 4 – проскок пламени; 5 – нет пламени

Таблица 3. Температура пламени, используемая в методе пламенной фотометрии

Горючий газ	Температура, °С	
	воздух	кислород
Ацетилен	2100–2530	3000–3500
Бутан	1300–1900	2900
Метан	1955–2150	2720–3010
Пропан	1900–2190	2800–3070

Число элементов, определяемых данным методом, зависит от температуры пламени (табл. 3), способов выделения аналитической линии, регистрации ее интенсивности. Этим методом определяют щелочные и щелочноземельные элементы, имеющие потенциал возбуждения *не более 5 эВ*. Практически невозможно определить этим методом неметаллы. Повышение температуры излучающего облака сказывается на увеличении в нем концентрации возбужденных атомов, на интенсивности спектральных линий и, следовательно, на чувствительности атомно-эмиссионного спектрального анализа (табл. 4).

Таблица 4. Окрашивание пламени солями некоторых элементов

Элемент	Цвет пламени	Элемент	Цвет пламени
Литий	Карминово-красный	Кальций	Кирпично-красный
Натрий	Ярко-желтый	Стронций	Карминово-красный

Калий	Фиолетовый	Барий	Желто-зеленый
Медь	Ярко-зеленый	Свинец	Бледно-голубой
Бор	Ярко-зеленый	Мышьяк	Бледно-голубой

4.4. Атомно-абсорбционный спектральный анализ

Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС) – это метод определения концентрации по **поглощению** слоем паров элемента монохроматического света, длина волны которого соответствует центру линии поглощения.

Анализ проводят по наиболее чувствительным в поглощении спектральным линиям, которые соответствуют переходам из основного состояния в более высокое энергетическое состояние. В большинстве случаев эти линии являются также и наиболее чувствительными и в эмиссионном анализе.

Если *молекулы* вещества поглощают свет полосами в широких интервалах волн, то поглощение парами *атомов* происходит в узких пределах, порядка тысячных долей нанометра (центр линии).

Атомное поглощение, как и молекулярное, характеризуется экспоненциальным законом убывания интенсивности проходящего света в зависимости от длины поглощающего слоя, аналогичным закону Бугера:

$$D = \lg I_0/I = \varepsilon_v C \ell, \quad (22)$$

где D – оптическая плотность поглощения;
 I_0, I – интенсивности падающего и прошедшего света;
 ε_v – коэффициент поглощения, зависящий от частоты света;
 C – концентрация поглощающих атомов;
 ℓ – толщина поглощающего слоя.

В атомно-абсорбционном анализе анализируемое вещество под действием тепловой энергии разлагается на атомы. Этот процесс называют **атомизацией**, переводением вещества в парообразное состояние, при котором определяемые элементы находятся в виде свободных атомов, способных к поглощению света. Излучение и поглощение света под воздействием внешней энергии связаны с процессами перехода атомов из одного стационарного состояния (i, E_i) в другое (k, E_k). Возбуждаясь, атомы переходят в стационарное состояние k с энергией E_k и затем, возвращаясь в исходное основное (невозбужденное) состояние i с энергией E_i , испускают свет с частотой ν_{ki} . *Излучательные переходы осуществляются спонтанно, без какого-либо внешнего воздействия.*

Наряду с излучательными переходами в пламени возможны и переходы из стационарного состояния i в стационарное состояние k , происходящие *вынужденно в результате поглощения внешнего излучения с частотой ν_{ki}* .

В отличие от атомного излучения атомное поглощение определяется заселенностью нижнего уровня. Поэтому тепловая энергия должна быть использована только для *атомизации* анализируемых веществ. Увеличение числа атомов в возбужденном состоянии за счет атомов, находящихся в основном состоянии, приводит к уменьшению чувствительности определения атомно-абсорбционным методом.

В качестве источника света в атомно-абсорбционном анализе используют стабилизированные излучатели, лампы полого катода или высокочастотные шариковые лампы, испускающие дуговой или искровой спектр определяемого элемента (рис. 27). Основными требованиями к источникам света в ААС: большая яркость и стабильность свечения резонансных линий, простота и безопасность работы с ними.

Лампы полого катода представляют собой стеклянный цилиндрический баллон диаметром 3–5 см с выходным окном, которое изготовлено из кварца или стекла. Катод лампы изготовлен из металла в виде цилиндра или стакана и укрепляется на стержне, впаянном в баллон. Анодом служит металлический стержень. Лампы заполнены инертным газом (аргоном или неоном) до давления 0,2–2 МПа.

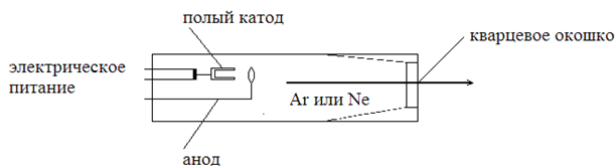


Рис. 27. Схема лампы полого катода

Для выделения спектральных линий применяют монокроматоры, интенсивность свечения спектральных линий регистрируется фотоэлектрическими приемниками света.

Свет от лампы полого катода, излучающей дуговой спектр определяемого металла, проходит через пламя горелки и разлагается монокроматором в спектр. Монокроматор выделяет необходимую аналитическую линию, интенсивность свечения которой регистрируется фотоэлектрическим приемником. При отсутствии в пламени поглощающих атомов показание регистрирующего прибора должно быть максимальным (рис. 28).

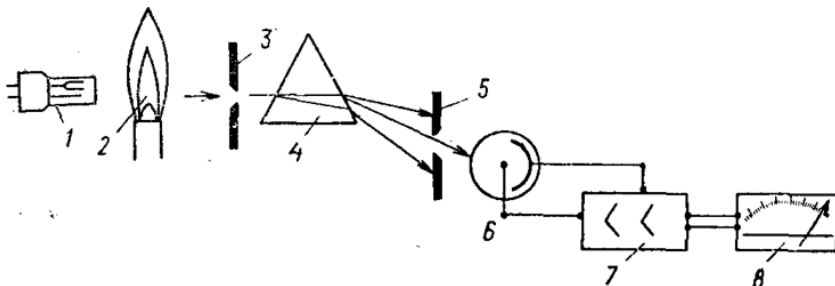


Рис. 28. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра:

1 – источник света; 2 – пламя; 3–5 – монохроматор;

6–8 – блок усиления и регистрации

Анализируемый раствор с помощью распылителя переводится в аэрозоль и подается в пламя горелки. Под действием высокой температуры растворитель испаряется, а находящиеся в растворе соли распадаются на атомы, способные поглощать излучение. Атомизация анализируемых веществ и получение поглощающих слоев происходит в несколько стадий:

- испарение пробы и растворителя;
- термическая диссоциация молекул;
- получение паров атомов и их локализация.

Способы атомизации разделяют на *пламенные* и *непламенные*.

Горючие газы, используемые в методе ААС для получения высокотемпературного пламени, – ацетилен, пропан, метан и др.

Непламенные способы атомизации.

В основе *электротермических атомизаторов* (ЭТА) - миниатюрные графитовые трубки, нагреваемые в атмосфере инертного газа мощной электрической дугой (печь Кинга, графитовая кювета Львова) или электрическим током, пропускаемым через ее стенки (печи Кинга и Массмана) для испарения проб, подаваемых *в виде раствора* (рис. 29). Разработаны различные варианты ЭТА. Во всех этих конструкциях анализируемый раствор с помощью пипетки-дозатора (10–100 мкл) вводят в графитовую трубку через отверстие в середине ее боковой стенки, либо наносят на поверхность нити или ленты.

Вынос испаряющихся

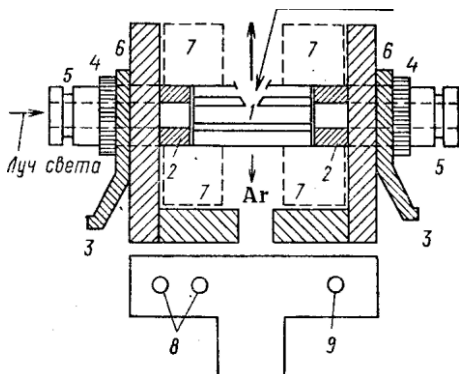


Рис. 29. Электротермический атомизатор:

- 1 – графитовая трубка, кювета;
 2 – графитовые шайбы для контакта;
 3 – контакт для кабеля от блока питания; 4 – гайки; 5 – патрубки, снабженные кварцевыми окнами;
 6 – стойки; 7 – цилиндры, охлаждаемые водой;
 8 – штуцеры для подвода и слива воды; 9 – штуцер для подачи аргона

В атомно-абсорбционном анализе для повышения чувствительности определения увеличивают длину поглощающего слоя. Это достигается путем применения специальных щелевых горелок, трубок-адаптеров, в которые направляется поток отходящих газов пламени или зеркальных систем для многократного прохождения луча через пламя (рис. 30).

С повышением содержания определяемого элемента в анализируемом растворе увеличивается количество поглощающих атомов в пламени. Анализ проводят по градуировочному графику, построенному в системе координат атомное поглощение (аналитический сигнал) – концентрация элемента в анализируемом растворе.

Область применения. Атомно-абсорбционный метод анализа в настоящее время является одним из наиболее распространенных, поскольку нет необходимости проводить групповое разделение элементов. Предварительная подготовка проб сводится к их переводу в раствор и отделению нерастворимых компонентов, например SiO_2 . Дальнейшая аналитическая операция сводится к подаче анализируемого раствора в распылитель и последующему измерению сигнала. Этим методом можно определять более 60 элементов (металлов) с довольно низким пределом обнаружения.



Рис. 30. Атомно-абсорбционный спектрофотометр

Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа

Сущность методов состоит в том, что определяемый компонент переводят в малорастворимое соединение, которое находится в виде взвеси. Измеряют интенсивность рассеянного света или ослабление светового потока этой суспензией.

Если содержание вещества находят по интенсивности рассеянного света, то такой метод называют **нефелометрическим** (рис. 31а).

Метод определения содержания вещества по ослаблению светового потока суспензий называется **турбидиметрическим** (рис. 31б).

В случае нефелометрического (а) и турбидиметрического метода (б) изменяется интенсивность светового потока, но спектральная характеристика светового потока остается постоянной. В нефелометрическом и турбидиметрических методах анализа используют реакции осаждения.



Рис. 31. Схема хода лучей при нефелометрическом (а) турбидиметрическом (б) методах анализа

Основные требования к реакциям:

- продукт реакции должен быть практически нерастворимым;
- продукт реакции должен находиться не в виде осадка, а в виде взвеси (суспензии).

Интенсивность рассеянного светового потока, в соответствии с законом Рэлея, зависит от многих факторов:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} \cdot (1 + \cos^2 \beta), \quad (23)$$

- где I_s – интенсивность рассеянного светового потока;
 I_0 – интенсивность первоначального светового потока;
 n_1 – коэффициент преломления частиц;
 n – коэффициент преломления среды;
 N – количество частиц в данном объеме;
 V – объем шарообразной частицы, рассеивающей свет;
 λ – длина волны;
 β – угол между падающим и рассеянным световым потоком;
 r – расстояние до наблюдателя.

Большое значение имеет объем частиц, рассеивающих свет. Поэтому условия приготовления взвесей исследуемых и стандартных должны быть одинаковыми.

Для измерения интенсивности рассеянного либо поглощенного света пользуются специальными приборами – соответственно нефелометрами или турбидиметрами, которые по конструкции мало отличаются от фотометров и фотоколориметров, поэтому с успехом заменяются последними.

С помощью нефелометрического и турбидиметрического методов анализа можно определять малые содержания многих ионов, которые образуют малорастворимые соединения. Например, сульфат-ионы определяют в виде взвеси сульфата бария; хлорид-ионы определяют в виде взвеси хлорида серебра и т. д.

Из формулы видно, что количество частиц и объем их неодинаково влияют на рассеивание света. Очень трудно добиться, чтобы в стандартном и в исследуемом растворах получались частицы одинакового размера. Кроме того, влияет форма поверхности частиц. Мелкие кристаллы, например кристаллы сульфата бария, могут принимать разнообразную форму, что сильно влияет на рассеивание света. Таким образом, получение воспроизводимых результатов затруднено.

4.5. Люминесцентный анализ

Люминесценцией называют свойство веществ излучать свет под воздействием различных возбуждающих факторов.

По определению С. И. Вавилова, люминесценцией называют избыточное свечение тела над тепловым (температурным) излучением того же тела в данной спектральной области при данной температуре и при условии, что это избыточное свечение обладает длительностью 10^{-10} с и больше, то есть превышает период световых колебаний.

Существует несколько систем классификации люминесценции. С. И. Вавилов и В. Л. Левшин различают явления люминесценции двух типов:

- 1) свечение дискретных (отдельных) центров;
- 2) рекомбинационные процессы свечения (рис. 32).

В 1-ом случае в процессе возникновения люминесценции принимает участие только одна частица (центр свечения), которая является как поглотителем энергии, так и излучателем световых волн.

В рекомбинационных процессах свечения поглощение энергии, как правило, осуществляется не теми частицами, которые излучают световые волны.

Если в основу классификации положен метод возбуждения молекул или атомов УФ излучением (или коротковолновой видимой частью спектра), то свечение называют фотолюминесценцией или флуоресценцией. Возбуждение происходит под действием катодных лучей – катодолуминесценцией, под действием рентгеновских лучей – рентгенолюминесценцией, за счет энергии, возникающей при механических деформациях вещества – триболюминесценцией, за счет энергии нагревания вещества – кандолуминесценцией, за счет энергии химической реакции – хемиллюминесценцией и др.

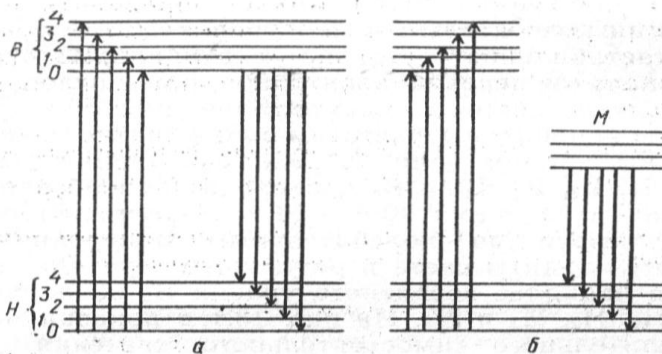


Рис. 32. Схема возникновения люминесценции

Процесс возбуждения и свечения в простейшем виде представлен на рисунке 32а, где Н – нормальный (невозбужденный) уровень основного состояния атома с колебательными подуровнями 0, 1, 2, 3, 4; В – уровень

возбужденного состояния атомов с соответствующими колебательными подуровнями 0, 1, 2, 3, 4; М – метастабильное состояние. Вертикальные стрелки обозначают переход электронов при поглощении или излучении световых квантов, длины стрелок пропорциональны частотам или обратно пропорциональны длинам волн. Переход с уровня N_0 на уровни V_0, V_1, V_2, V_3 и V_4 происходит при абсорбции света, затем за время $10^{-9}-10^{-8}$ с электроны перераспределяются по колебательным подуровням и излучаются кванты света в результате перехода электронов с наиболее вероятного уровня V_0 на подуровни N_0, N_1, N_2, N_3 и N_4 . На рисунке 32б показан механизм длительного самостоятельного свечения дискретных центров. Это происходит в тех случаях, когда переход электрона с метастабильного уровня на уровень В становится невозможным и при этом спектр излучения сдвигается в сторону длинных волн, так как излучаемые кванты в данном случае меньше, чем в случае а. Когда говорят о люминесцентном (флуоресцентном) методе анализа, под этим понимают фотолюминесценцию.

Различают 2 группы методов:

– анализ по непосредственному наблюдению люминесцирующего материала;

– анализ, основанный на переведении определяемого компонента в люминесцирующее соединение.

Вторая группа методов люминесцентного анализа близка к фотометрическому анализу. Один и тот же реактив может быть применен для определения одного и того же элемента как фотометрическим, так и люминесцентным методом. В обоих случаях необходимо перевести определяемый компонент в соединение, которое более сильно поглощает свет. При фотометрическом анализе измеряют непосредственно ослабление интенсивности светового потока. Для люминесцентного же анализа эту реакцию можно использовать только в том случае, если значительная часть поглощенной энергии выделяется не в виде тепла, а в виде света.

Естественно, что это явление более редкое, поэтому в общем число люминесцентных методов меньше, чем фотометрических. В то же время люминесцентные методы при некоторых условиях более чувствительны по сравнению с фотометрическими.

Для люминесценции характерно, что часть энергии возбуждения теряется в виде тепла. Поэтому энергия квантов света, выделяющегося при люминесценции, будет меньше, чем энергия квантов возбуждающего света. Или, длина волны люминесцентного свечения будет всегда больше, чем длина волны возбуждающего света, за исключением небольшого участка спектра, где полосы возбуждения и люминесценции перекрываются.

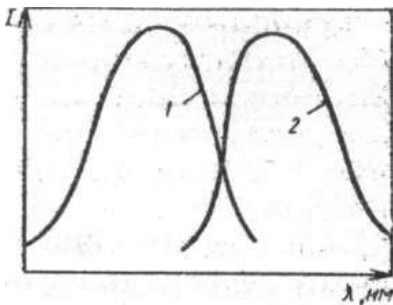


Рис. 33. Спектры поглощения (1) и люминесценции (2)

Эта зависимость была установлена еще до квантовой теории и известна как **правило Стокса–Ломмеля**: *спектр люминесценции всегда смещен в сторону более длинных волн по сравнению со спектром поглощения* (рис. 33).

Для многих веществ эти спектры зеркально симметричны (правило Левшина).

Расстояние между максимумами спектра поглощения и спектра люминесценции называется **стоксовым смещением**. Чем больше стоксово смещение, тем легче отделить возбуждающий свет и, таким образом, устранить влияние его («фон») на измерение люминесцентного свечения.

Квантовый и энергетический выход и соотношение между ними

Очень важной закономерностью люминесценции является связь между интенсивностями возбуждающего электромагнитного колебания и света люминесценции. Отношение излучаемой энергии люминесценции E_l к энергии поглощенного кванта E_b называют **энергетическим выходом** люминесценции $B_{эн}$:

$$B_{эн} = \frac{E_l}{E_b}. \quad (24)$$

Отношение числа излучаемых квантов N_l к числу поглощенных квантов N_n называют **квантовым выходом** люминесценции $B_{кв}$:

$$B_{кв} = \frac{N_l}{N_n}. \quad (25)$$

Энергетический и квантовый выходы характеризуют эффективность преобразования энергии поглощенного электромагнитного колебания в энергию люминесценции.

Энергия кванта $E = h\nu$ (h – постоянная Планка, ν – частота волн электромагнитных колебаний).

Соотношение между энергетическим и квантовым выходами:

$$B_{эн} = \frac{E_l}{E_b} = \frac{\nu_l}{\nu_b} = \frac{\lambda_b}{\lambda_l} B_{кв}. \quad (26)$$

Закон С. И. Вавилова

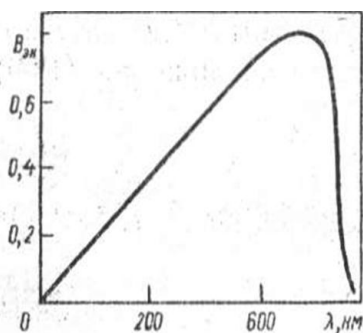


Рис. 34. Зависимость энергетического выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света

С. И. Вавилов установил зависимость энергетического выхода люминесценции от длины волны возбуждающего электромагнитного колебания. **Закон С. И. Вавилова:** «При возбуждении люминесценции коротковолновой частью спектра поглощения величина энергетического выхода растет пропорционально длине волны возбуждающего света; затем на некотором спектральном интервале выход не изменяет своей величины при увеличении длины волны возбуждающего света, после чего в области наложения спектров поглощения и излучения происходит резкое падение выхода» (рис. 34).

Таким образом, в определенных областях спектра квантовый выход не зависит от длины волны. Спектр люминесценции зависит от набора энергетических уровней молекул и не зависит от того, какие именно кванты света были израсходованы для возбуждения молекулы (обычно УФ кванты).

Квантовый выход характеризует предел обнаружения вещества люминесцентным методом. Чем больше квантовый выход, тем меньшие количества вещества можно определить.

Интенсивность люминесценции I_l пропорциональна числу излучаемых квантов N_l . При постоянстве квантового выхода, интенсивности возбуждающего света, постоянной толщине анализируемого слоя (толщина кюветы) и т. д. интенсивность люминесценции пропорциональна концентрации.

Это справедливо для низких концентраций люминесцирующих веществ. При увеличении концентрации люминесцирующего вещества нарушится условие $\varepsilon c l \leq 10^{-2}$, нарушится и линейность зависимости интенсивности люминесценции от концентрации. Если концентрацию вещества сильно повысить, то интенсивность люминесценции может уменьшиться, то есть может наблюдаться концентрационное тушение люминесценции. Поэтому верхний предел концентрации растворов в люминесцентном анализе не превышает 10^{-3} – 10^{-4} М. Повышение температуры также может привести к тушению люминесценции (температурное тушение).

Интенсивность люминесценции можно измерять визуально и с помощью специальных приборов – *флуориметров*.

Флуориметры. Люминесценция в анализируемом веществе возбуждается с помощью лучистого потока от источника э/магнитных колебаний определенной длины волны, выделяемой оптической системой (монокроматором или светофильтрами). Приемник лучистой энергии регистрирует свет флуоресценции (рис. 35).

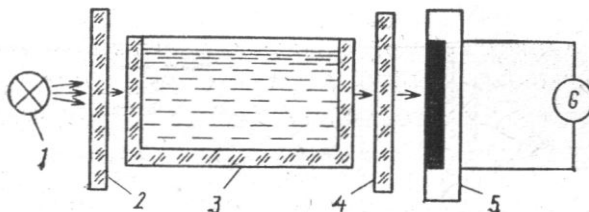


Рис. 35. Оптическая схема прибора для измерения флуоресценции растворов в «проходящем свете»: 1 – источник излучения; 2, 4 – светофильтры; 3 – кювета с раствором; 5 – фотоэлемент

Оптическая система должна минимально ослабить и практически полностью собрать свет люминесценции на рабочую поверхность приемника.

Для количественного измерения интенсивности люминесценции пользуются светофильтром, установленным перед фотоэлементом.

Для измерения спектрального распределения люминесценции пользуются монохроматором.

Качественный и количественный люминесцентный анализ

Многие органические и неорганические вещества характеризуются собственной люминесценцией. Яркую люминесценцию проявляют соли редкоземельных элементов, особенно цериевой подгруппы: самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия.

Собственной люминесценцией обладают таллий (I), олово (II), сурьма (III), свинец (II), висмут (III), индий (III) и др.

Люминесцируют многие органические вещества, например вазелиновое масло (светло-сиреневым цветом), парафин (светло-голубым), сосновая смола (темно-зеленым с желтым оттенком), минеральное масло (светло-синим), канифоль (светло-синим), очищенный асфальт (темно-желтым или коричневым).

Для качественного анализа можно использовать собственную люминесценцию, а также реакции образования комплексных соединений неорганических ионов с органическими реагентами, в результате чего появляется люминесценция. Многие катионы с 8-гидроксихинолином образуют соединения с характерной люминесценцией, бериллий

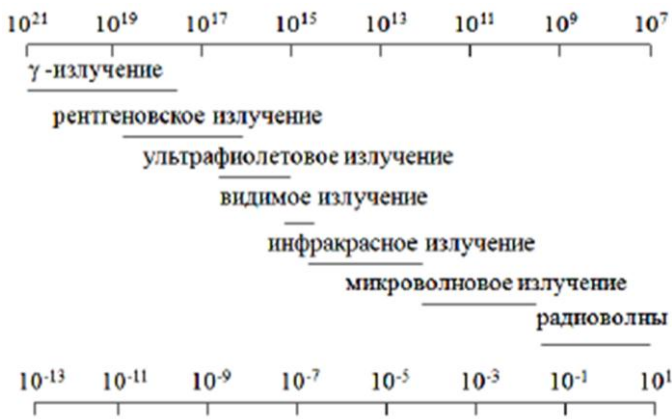
с морином образует комплекс, люминесцирующий ярко-зеленым цветом, натрий-цинкуранилацетат люминесцирует зеленовато-желтым цветом.

В количественном анализе используют зависимость интенсивности люминесценции от концентрации определяемого вещества. При использовании реакции образования люминесцирующего соединения необходимо полное переведение определяемого компонента в соединение, обладающее люминесценцией. В количественном анализе большое значение имеет квантовый выход: чем он больше, тем меньше количества вещества можно обнаружить.

4.6. Основы рентгенофлуоресцентного анализа (РФА)

Принцип метода РФА. Метод основан на анализе характеристического спектра вторичного флуоресцентного излучения пробы, который возникает под действием более жесткого рентгеновского излучения. Спектральный состав вторичного излучения адекватно отражает элементный состав анализируемого образца, так как атомы химических элементов имеют свои характеристические линии, индивидуальные для данного элемента. Наличие в спектре характеристических линий указывает на качественный состав пробы, а измерение интенсивности этих линий позволяет количественно оценить концентрацию вещества.

Частота ν , Гц



Длина волны, λ

Рис. 36. Области электромагнитного спектра

Характеристика рентгеновского излучения

Рентгеновское излучение – часть электромагнитного спектра, расположенная между УФ излучением и гамма-излучением (рис. 36–37).

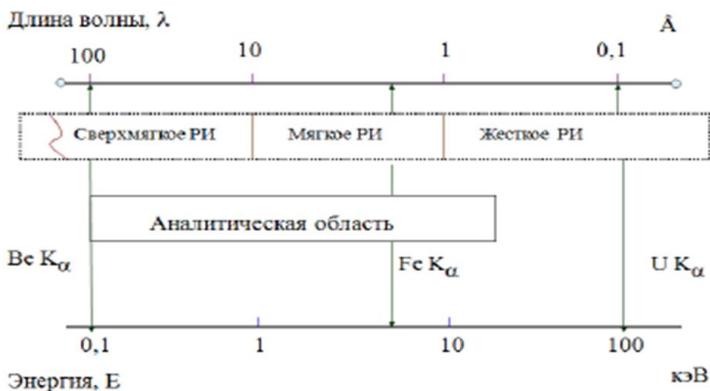


Рис. 37. Рентгеновская часть электромагнитного спектра

Дифракцию рентгеновских лучей веществом описывают, рассматривая их как электромагнитные волны с длиной волны λ . Процессы поглощения и рассеяния рентгеновского излучения веществом объясняют, представляя рентгеновское излучение в виде фотонов с определенной энергией E :

$$E = h\nu = hc/\lambda, \quad (27)$$

где h – постоянная Планка ($6,6254 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); ν – частота (Гц); c – скорость прохождения волны в вакууме ($3,00 \cdot 10^8$ м/с); λ – длина волны (м); E – энергия (Дж).

Диапазон длин волн электромагнитного излучения варьируется от километрового диапазона радиоволн до пикометрового диапазона (10^{-12} м) жесткого гамма-излучения (табл. 5).

Рентгеновские лучи и видимый свет обладают одинаковой физической природой. Длина волны λ измеряется в нанометрах ($\text{нм} = 10^{-9}$ м), энергия E – в электрон-вольтах (эВ). 1эВ – количество энергии, которое приобретает электрон при ускорении потенциалом 1 В. В литературе часто используется единица измерения длины волны ангстрем (Å):

$$1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м.}$$

РФА охватывает следующие диапазоны энергий и длин волн:

$$E = 0,11\text{--}60 \text{ кэВ}; \lambda = 11,3\text{--}0,02 \text{ нм.} \quad (28)$$

Таблица 5. Диапазон энергий и длин волн электромагнитного излучения

Диапазон энергии, кэВ	Диапазон длин волн	Название
$< 10^{-7}$	от см до км	радиоволны (короткие, средние, длинные)
$< 10^{-3}$	от мкм до см	микроволны
$< 10^{-3}$	от мкм до мм	инфракрасное излучение
0,0017–0,0033	от 380 до 750 нм	видимый свет
0,0033–0,1	от 10 до 380 нм	ультрафиолетовое излучение
0,11–100	от 0,01 до 12 нм	рентгеновское излучение
10–5000	от 0,0002 до 0,12 нм	гамма-излучение

В качестве единицы измерения **интенсивности** употребляется число рентгеновских квантов, измеренных за секунду: **имп/с** – количество импульсов за секунду, или **кимп/с** – количество килоимпульсов за секунду.

Возникновение рентгеновского излучения

Рентгеновское излучение – часть электромагнитного спектра, расположенная между УФ-излучением и гамма-излучением. Электромагнитное излучение может возникнуть всегда, когда заряженные частицы (электроны) теряют кинетическую энергию. Это может произойти при торможении, изменении направления движения, переходе на более низкий энергетический уровень в электронной оболочке атома. В генерации рентгеновского излучения важную роль играют процессы торможения электронов и их переходы с некоторого энергетического уровня в электронной оболочке атома на более низкий уровень. Для понимания процессов, происходящих в электронной оболочке атома, рассматривается модель атома Бора.

Модель атома Бора описывает строение атома в виде атомного ядра, окруженного электронными оболочками (рис. 38). Положительно заряженное ядро окружено электронами, которые вращаются в определенных областях пространства (оболочках).

Электроны различных оболочек, уровней резко отличаются по энергии связи с атомным ядром. Говорят об **энергетических уровнях**, или **энергетических оболочках**. Связь электронов в атоме тем слабее, чем дальше они удалены от атомного ядра. Минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома, и энергия, с которой электрон связан с атомом, называется также **энергией связи** электрона в атоме. Она устанавливается в результате определения поглощенной энергии, при которой происходит процесс поглощения атомом излучения. Поэтому

в литературе часто встречается понятие **край поглощения**: энергетический уровень = энергия связи = край поглощения. Отдельные оболочки обозначаются буквами **K, L, M, N, ...**, ближайшая оболочка к ядру называется **K-оболочкой**, следующая за ней – **L-оболочкой** и т. д. K-оболочка занята 2 электронами, L-оболочка имеет три подуровня и может в совокупности содержать до 8 электронов. M-оболочка имеет пять подуровней и может содержать до 18 электронов.

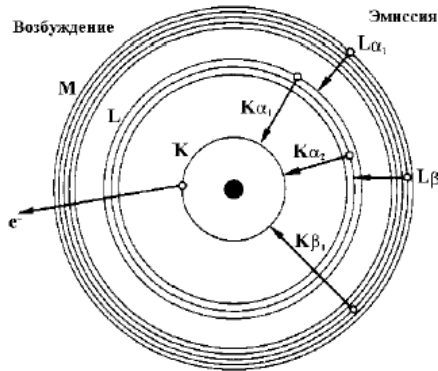


Рис. 38. Модель атома Бора

В зависимости от природы возникновения рентгеновских лучей различают *тормозное* и *характеристическое излучение*.

Тормозное излучение появляется при торможении заряженных частиц высокой энергии. Характеристическое излучение является результатом высокоэнергетических переходов электронов в электронных оболочках атомов. Чтобы вызвать рентгеновское излучение должен быть применен метод, при котором возможно удаление электронов с внутренних оболочек атома. Внутренним электронам необходимо передать большую энергию, чем их энергия связи в атоме.

Для этого существуют различные способы:

- облучение элементарными частицами достаточной энергии (электроны, протоны, α -частицы), которые при столкновении передают электронам энергию, необходимую для их удаления из атома;
- облучение рентгеновскими или гамма-лучами радионуклидов;
- облучение рентгеновскими лучами из рентгеновской трубки.

Источником рентгеновского излучения служит рентгеновская трубка (рис. 39). Она состоит из анода (А) и катода (К), помещенных в металлический или стеклянный корпус с окном для выхода рентгеновского излучения. Работает рентгеновская трубка при высоком вакууме 10^{-3} – 10^{-6} торр. Электроды трубки подключаются к источнику высокого напряжения в несколько тысяч В.

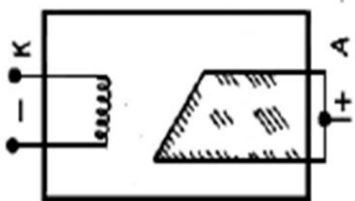


Рис. 39. Схема рентгеновской трубки

Под действием высокого напряжения электроны, испущенные раскаленной нитью катода, ускоряются до большой энергии и попадают на анод. При прохождении ускоренного электрона через материал анода происходит его торможение в результате взаимодействия с электрическими полями электронов и ядер атомов анода. При каждом соударении электрон тормозится, при этом утраченная кинетическая энергия

испускается в виде *рентгеновского фотона*. Рентгеновские трубки технически наиболее простые и безопасные с точки зрения защиты от радиации (она может быть выключена, а радионуклид нет).

Характеристическое излучение. Каждый элемент определяется атомным номером Z в периодической системе элементов или по числу электронов в нейтральном состоянии. Благодаря различному числу электронов (носителей отрицательного заряда), числу Z положительных зарядов в атомном ядре (атомный номер) энергии связи (энергетические уровни) в каждом элементе различны. Один из электронов внутренней оболочки удален из атома в результате облучения. Образовавшаяся вакансия заполняется электроном с более высокой оболочки. При этом высвобождается энергия, соответствующая разности участвующих в этом процессе энергетических уровней. Она эмитируется в виде рентгеновских квантов либо передается другому электрону оболочки (эффект Оже). Вероятность образования рентгеновского кванта в этом процессе называется выходом флуоресценции ω . Она зависит от атомного номера элемента и оболочки, в которой образовалась вакансия. Для легких элементов ω очень мала ($\approx 10^{-4}$ для бора) и достигает значения 1 для К-оболочки более тяжелых элементов (уран). Решающим фактом является то, что энергия (длина волны) рентгеновского кванта является характеристической для элемента, из которого он был эмитирован. Это излучение называется характеристическим рентгеновским излучением. Такова основа определения химических элементов с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

Энергия рентгеновского кванта определяется разностью энергий соответствующих энергетических уровней. К-излучением называется излучение, которое образуется при заполнении К-оболочки; L-излучением – излучение, которое образуется при заполнении L-оболочки и т. д. (рис. 40). К полному обозначению эмитируемой рентгеновской линии относится информация о том, из какой оболочки происходит электрон, который заполняет образовавшуюся вакансию. При этом используют грече-

ские буквы α , β , γ ... с нумерацией 1, 2, 3... для установления различий между оболочками и подуровнями.



Рис. 40. Обозначение рентгеновских линий

Избыток энергии атом может испустить в виде фотона характеристического излучения. Поскольку энергии E_1 начального и E_2 конечного состояний атома квантованы, возникает излучение с частотой $\nu = (E_1 - E_2)/h$. Все возможные излучательные квантовые переходы атома из начального K -состояния образуют наиболее жесткую (коротковолновую) K -серию. Аналогично образуются L -, M -, N -серии (рис. 40).

Г. Мозли в 1913 г. экспериментально установил, что корень квадратный из частоты ν спектральной линии характеристического излучения элемента есть линейная функция его порядкового номера Z :

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - S_n}{n} \quad (27)$$

где ν – частота характеристического рентгеновского излучения; Z – порядковый номер элемента; R – постоянная Ридберга ($109\,737,31 \text{ см}^{-1}$); S_n – постоянная экранирования, учитывающая влияние на отдельный электрон всех остальных электронов атома, n – главное квантовое число.

На диаграмме Мозли (рис. 41) зависимость $\sqrt{\nu}/R$ от Z представляет собой ряд прямых (K -, L -, M -серии, соответствующие значениям $n = 1, 2, 3...$). Закон Мозли – неопровержимое доказательство правильности размещения элементов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, который содействовал выяснению физического смысла числа Z .

В соответствии с законом Мозли, характеристические рентгеновские спектры (р. с.) не обнаруживают периодических закономерностей, присущих оптическим спектрам. Это указывает на то, что проявляющиеся в характеристических рентгеновских спектрах внутренние электронные оболочки атомов всех элементов имеют аналогичное строение.

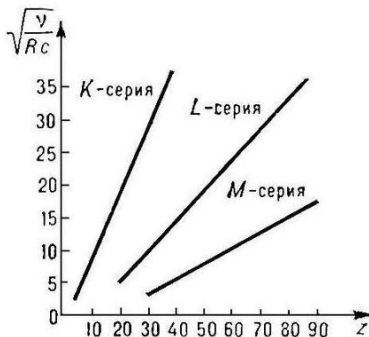


Рис. 41. Диаграмма Мозли для К-, L- и М-серий характеристического рентгеновского излучения

Более поздние эксперименты выявили некоторые отклонения от линейной зависимости для переходных групп элементов, связанные с изменением порядка заполнения внешних электронных оболочек, а также для тяжелых атомов, которые появляются в результате релятивистских эффектов (условно объясняемых тем, что скорости электронов сравнимы со скоростью света).

В зависимости от ряда факторов: числа нуклонов в ядре (изотопический сдвиг), состояния внешних электронных оболочек (химический сдвиг) – положение спектральных линий на диаграмме Мозли может несколько изменяться. Изучение этих сдвигов позволяет получать детальные сведения об атоме.

Каждая серия характеристического р. с. возбуждается при прохождении бомбардирующими частицами определенной разности потенциалов: потенциала возбуждения V_q (q – индекс возбуждаемой серии). При дальнейшем росте V интенсивность I линий этого спектра растет пропорционально $(V - V_q)^2$, затем рост интенсивности замедляется и V_q начинает падать при $V \approx 11$.

Относительные интенсивности линий одной серии определяются вероятностями квантовых переходов и соответствующими правилами отбора. Кроме наиболее ярких линий дипольного электрического излучения, в характеристических р. с. могут быть обнаружены линии квадрату-

полного и октупольного электрических излучений и линии дипольного и квадрупольного магнитных излучений.

Качественный анализ выполняют по спектральному положению характеристических линий в спектре испускания исследуемого образца, опираясь на закон Мозли. Количественный анализ осуществляют по интенсивностям этих линий. Методами спектрального РФА могут быть определены все элементы с атомным номером $Z \geq 12$ (иногда и более легкие). Порог чувствительности метода в большинстве случаев 10^{-2} – 10^{-4} %, его продолжительность несколько мин.

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом

При прохождении рентгеновского излучения через вещество его интенсивность вдоль начального направления будет уменьшаться вследствие действия двух различных по физической природе процессов: рассеяния и истинного поглощения (рис. 42).

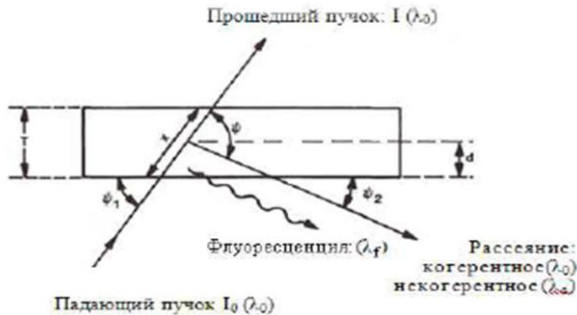


Рис. 42. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом:

T – толщина образца; x – длина пути; d – глубина проникновения; ψ_1 – угол падения; ψ_2 – угол отражения; ψ – угол рассеяния; μ – массовый коэффициент поглощения; ρ – плотность

Для процесса рассеяния характерно изменение первоначального направления движения фотона. Энергия фотона и длина волны рентгеновского излучения при этом либо сохраняются (случай когерентного или релеевского рассеяния), либо претерпевают изменение (некогерентное или комптоновское рассеяние).

В процессе истинного поглощения происходит исчезновение фотона, а его энергия полностью затрачивается на вырывание одного из электронов атома, с которым произошло взаимодействие. Механизмом такого поглощения является фотоэффект. Вероятность фотоэффекта отлична от нуля в случаях, когда энергия взаимодействующего фотона достаточна, чтобы вызвать переход атома из основного состояния в любое возбужденное. В результате поглощения энергия этого фотона (так называемого

первичного фотона) преобразуется в кинетическую энергию фото- и оже-электронов, а также в энергию излучения вторичных или флуоресцентных рентгеновских фотонов.

Флуоресцентное излучение

При поглощении фотона первичного излучения из атома выбрасывается фотоэлектрон и образуется вакансия в одной из внутренних оболочек. Уменьшение энергии атома путем заполнения этой вакансии более удаленным от ядра электроном возможно переходами двух типов: радиационным с испусканием фотона характеристического излучения и безрадиационным с выбрасыванием из атома еще одного электрона. В первом случае атом испускает флуоресцентное излучение, во втором случае – нет.

Если, например, при поглощении фотона первичного излучения образовалась вакансия в L -оболочке, то заполнение этой вакансии электроном из M_{III} -оболочки, то есть переход $L \rightarrow M_{III}$ приводит к испусканию линии $L_{\beta 3}$. Но возможно также заполнение L -вакансии электроном из L_{III} -оболочки. Если освободившейся при этом энергии достаточно для выбрасывания собственного электрона атома из оболочки M_V , то такой электрон вылетит, оставив атом с двумя вакансиями: в L_{III} - и M_V - оболочках. Такой переход атома записывают $L \rightarrow L_{III}M_V$. Это безрадиационный переход, впервые исследованный Оже и называемый оже-переходом.

Таким образом, в зависимости от относительной вероятности переходов этих двух типов доля случаев, в которых испускаются фотоны, может быть больше или меньше. Рассмотрим n атомов, в которых предварительно выброшен электрон из q -оболочки (q может принимать значения K, L, M и т. д.). Они находятся в q -состоянии. Если часть из этих атомов совершила радиационный переход, а остальная часть — оже-переходы, то вероятность W_q испускания фотона определяется отношением

$$W_q = \frac{n_{\phi}}{n}. \quad (28)$$

Ее называют выходом флуоресценции q -уровня. Выход флуоресценции зависит от многих факторов, в первую очередь – от атомного номера элемента Z и оболочки q , в которой образовалась вакансия. Для легких элементов выход флуоресценции очень мал, примерно 10^{-4} для бора, и быстро достигает значения близкого 1 для K -оболочки более тяжелых элементов. Так, для K -оболочки элементов с Z от 20 до 80 W_K растет от 0,13 до 0,95, для L -оболочки тех же элементов W_L растет от 0,01 до 0,38. С низким выходом флуоресценции связана проблема определения легких элементов методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии.

На основе общей теории анализа разработано несколько частных методов. При отсутствии в пробе мешающих элементов можно применять метод внешнего стандарта: концентрацию исследуемого элемента находят по аналитическому графику образца известного состава (стандарта), измерив интенсивность аналитической линии пробы. Для многокомпонентных проб иногда применяют метод внутреннего стандарта, в котором ординатой аналитического графика служит отношение интенсивностей линий определяемого элемента и внутреннего стандарта, добавленного в пробу с известным количеством элемента, соседнего (в периодической системе элементов) с определяемым. Во многих случаях успешно используют метод добавок в пробу известного количества определяемого элемента или наполнителя. По изменению интенсивности аналитической линии можно найти первоначальную концентрацию определяемого элемента.

Устройство рентгенофлуоресцентного спектрометра. На рис. 43 показана принципиальная схема рентгенофлуоресцентного спектрометра. Для возбуждения характеристического излучения *элемента* в материале пробы используются тормозное излучение и характеристическое излучение материала анода *рентгеновской трубки*.

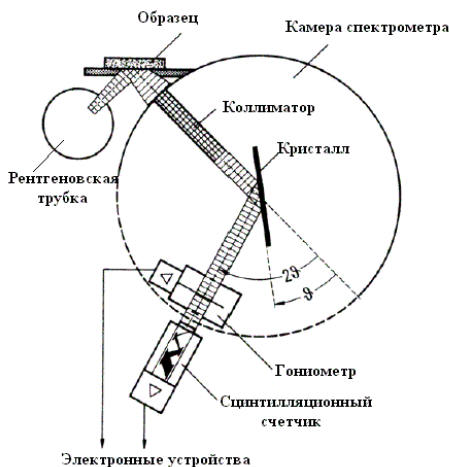


Рис. 43. Принципиальная схема рентгенофлуоресцентного спектрометра

Важно, что химический элемент в пробе может эмитировать рентгеновское излучение тогда, когда энергия возбуждающих рентгеновских квантов выше, чем энергия связи (край поглощения) внутреннего электрона элемента. При облучении пробы с рентгеновским напряжением 20 кВ максимальная энергия квантов, эмитируемых трубкой, составляет

20 кэВ. Поэтому невозможно возбудить К-излучение элементов с атомным номером $Z > 43$, поскольку энергия связи их К-уровня выше 20 кэВ. Возбуждение К-излучения более тяжелых элементов производится при напряжении генератора 60 кэВ. В качестве стандартного материала анода всеми известными производителями используется родий (Rh): характеристическое излучение этого элемента одновременно подходит для возбуждения тяжелых и легких элементов.

После возбуждения элемента в образце (посредством рентгеновского излучения) набор длин волн, характерных для элемента, покидает образец. Это вторичное излучение проходит через коллиматор и падает на *кристалл*, служащий анализатором спектра. Кристаллы состоят из периодически расположенных атомов (молекул), которые составляют кристаллическую решетку. При таком размещении частиц есть много плоскостей различного направления, через которые проходят узлы кристаллической решетки (атомы, молекулы). Плоскости могут быть не только горизонтальными и вертикальными, но и косыми. Они называются **плоскостями кристаллической решетки**. Все плоскости, параллельные плоскости кристаллической решетки, тоже являются таковыми. Они равноудалены друг от друга на определенное расстояние. Это расстояние называется **межплоскостным расстоянием d** . Если параллельно идущие рентгеновские лучи падают на плоскость кристаллической решетки, то каждая расположенная на ней частица действует как центр рассеяния и эмитирует вторичную волну. Ход рентгеновских лучей в кристалле изображен на рис. 44.

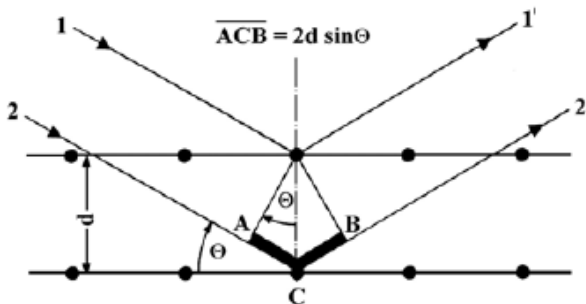


Рис. 44. Интерференция рентгеновских лучей

Все вторичные волны собираются в отраженную волну. То же самое происходит на параллельных плоскостях кристаллической решетки, потому что в пределах межплоскостного расстояния d рентгеновские волны поглощаются очень слабо. Отраженные волны **интерферируют**. Если условие усиления – «разность хода рентгеновских лучей равна целому

кратному длины волны» ($\Delta\lambda = n\lambda$) – выполняется неточно, то отраженные волны интерферируют с ослаблением. Для оставшихся длин волн условие усиления выполняется точно. Для определенной длины волны и определенного межплоскостного расстояния оно выполняется только при заданном угле, который называется **брэгговским углом**. На кристалл с межплоскостным расстоянием d падает параллельное, когерентное рентгеновское излучение (1, 2) при условии усиления и рассеивается под углом θ (тэта) (1', 2'). Часть излучения, которая рассеивается на 2-ой плоскости, будет иметь разность хода ACB по отношению к части излучения, рассеянной на 1-ой плоскости. Из определения синуса следует:

$$\frac{AC}{d} = \sin \theta, \text{ или } AC = d \sin \theta. \quad (29)$$

Разность хода ACB удваивается и равняется: $ACB = 2d \sin \theta$.

Условие усиления выполняется, когда разность хода равна целому кратному длины волны. Отсюда получается условие отражения Брэгга (уравнение Брэгга): $2d \sin \theta = n\lambda$, где $n = 1, 2, 3 \dots$ – порядок отражения.

На основании этого условия возможно, измерив угол θ , определить длину волны λ рентгеновского излучения при известном межплоскостном расстоянии d , а также химический элемент. В качестве кристалла для анализа спектра используется фторид лития (LiF), антимонид индия (InSb), германий (Ge) и искусственно приготовленные многослойные структуры.

Регистрация рентгеновских лучей. При измерении рентгеновских лучей используется их способность **ионизировать** атомы и молекулы: удалять из них электроны посредством передачи энергии. В ряде материалов, используемых для детектирования рентгеновского излучения, под воздействием рентгеновских лучей возникают **импульсы**. Их амплитуда пропорциональна энергии воздействующих рентгеновских квантов. Регистрируя амплитуду импульсов, получают информацию об энергии рентгеновских квантов. Число рентгеновских квантов за время измерения (имп/с=импульсы за секунду, кимп/с=килоимпульсы за секунду) называется **интенсивностью** излучения и содержит информацию о концентрации излучающего элемента в пробе. В современных волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометрах в основном применяются два типа детекторов: *газопропорциональный* и *сцинтилляционный счетчики*.

Газопропорциональный счетчик (рис. 45) состоит из цилиндрической металлической трубки, по оси которой натянута тонкая нить (**счетный провод**). Эта трубка заполнена газом (Ar +10 % CH₄). К счетному проводу приложено положительное высокое напряжение (+U). Сбоку на

трубке есть отверстие, или **окно**, закрытое материалом, проникаемым для рентгеновского излучения.

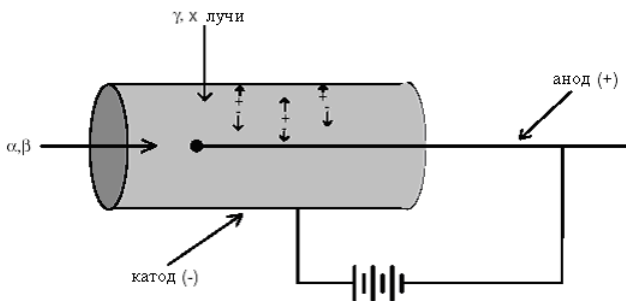


Рис. 45. Газопропорциональный счетчик

Сцинтилляционный счетчик (СС), применяемый в РФА, состоит из кристалла иодида натрия, легированного примесью таллия $\text{NaI}(\text{Tl})$. Толщина кристалла достаточно высока, чтобы поглотить все высокоэнергетические кванты, используемые в РФА. Энергия проникших в кристалл рентгеновских квантов постепенно передается атомам кристалла, которые излучают свет. Совокупность таких квантов света создает световую вспышку. Световая энергия этих световых вспышек – это энергия, которая пропорциональна энергии рентгеновского кванта, отданной кристаллу. Образовавшееся световое излучение достигает фотокатода, с поверхности которого эмитируются электроны. Эти электроны ускоряются во вторично-электронном умножителе, или фотоумножителе и с помощью набора динодов создают так называемые вторичные электроны. На выходе умножителя в результате лавинообразного процесса вырабатывается измеряемый сигнал (рис. 46). Амплитуда образовавшихся импульсов напряжения, как и в случае газопропорционального счетчика, пропорциональна энергии детектируемого рентгеновского кванта.

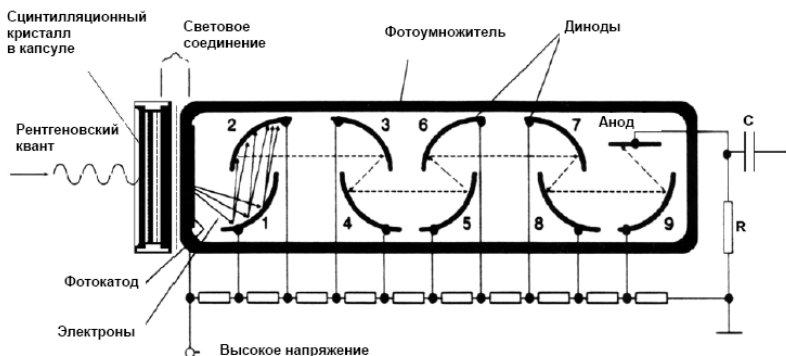


Рис. 46. Сцинтилляционный счетчик и фотоумножитель

Применение рентгенофлуоресцентного анализа

Традиционно рентгенофлуоресцентным методом определяют главные компоненты при анализе материалов металлургической, строительной, стекольной, керамической, топливной промышленности, в геологии. В последнее время наблюдается расширение сферы применения метода за счет использования его для анализа объектов окружающей среды, в медицине и научно-исследовательских целях. Методом РФС принципиально возможно определить 87 элементов от бора до урана. Определение легких элементов, однако, вызывает трудности, поскольку для элементов с малым порядковым номером выход флуоресценции невелик. Среди достоинств метода РФА следует отметить возможность получения обзорного спектра по всем элементам в одном измерении, оперативность получения информации; минимальную пробоподготовку без разрушения анализируемого образца; изучение проб в различных матрицах; низкие энергозатраты; малые затраты на химические реактивы (рис. 47).



Рис. 47. Рентгенофлуоресцентный спектрометр

4.7. Инфракрасная (ИК) спектроскопия

Современная ИК-спектроскопия представляет собой экспресс-метод установления структурных особенностей органических соединений. С помощью нее быстро и надежно идентифицируются разнообразные функциональные группы: карбонильная, гидроксильная, карбоксильная, амидная, amino-, циано- и другие, а также двойные и тройные углерод-углеродные связи, ароматические или гетероароматические системы. Методами ИК-спектроскопии изучают внутри- и межмолекулярные взаимодействия (например, образование водородных связей).

Инфракрасное излучение и колебания молекул

Инфракрасным излучением называют излучение с длинами волн от 0,5 до 1000 мкм. В ИК-диапазоне проявляются переходы между колебательными и вращательными уровнями энергии молекул. Химические связи в молекулах испытывают колебательные движения. Колебательная энергия молекул квантована, то есть поглощаемая энергия изменяется не непрерывно, а скачкообразно. В результате колебательный (инфракрасный) спектр молекулы представляет собой ряд пиков (полос поглощения), отвечающих разным колебательным энергетическим переходам. Большинство колебательных переходов в молекулах органических соединений реализуется в диапазоне длин волн λ от 2,5 до 25 мкм. В единицах волновых чисел $\nu = 1/\lambda$ (см^{-1}), величин обратных длинам волн, этот интервал составляет 4000–400 см^{-1} . В этом диапазоне осуществляют регистрацию ИК-спектров органических соединений.

Теоретические основы инфракрасной спектроскопии

Двухатомную молекулу АВ (или двухатомную группировку в составе органической молекулы) можно представить в виде двух шариков с массами m_A и m_B , связанных между собой пружиной (упругой связью) с равновесным расстоянием r_e (рис. 48а). При смещении шариков А и В из положения равновесия на расстояние Δr возникает возвращающая сила f (рис. 48б), стремящаяся вернуть систему АВ в исходное равновесное положение. Сила f описывается с помощью закона Гука: $f = -k\Delta r$, где $\Delta r = r - r_e$ – изменение длины пружины (связи); k – силовая постоянная пружины (связи).

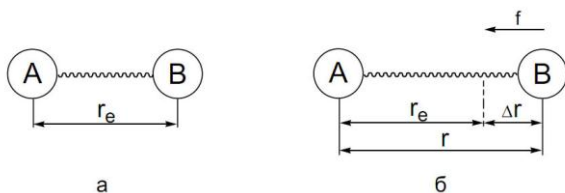


Рис. 48. Модель молекулы АВ, состоящей из двух атомов (шариков) (а), соединенных упругой химической связью (пружиной), имеющей равновесное состояние r_e . Система АВ в состоянии смещения (б) на расстояние Δr ; f – появление при этом возвращающей силы

Движение А и В, происходящее после смещения шариков (атомов) из положения равновесия, называется простым гармоническим колебанием. Потенциальная энергия $V_{\text{гарм}}$ системы гармонического осциллятора, состоящего из двух атомов, связанных упругой химической связью, определяется выражением:

$$V_{\text{гарм}} = k \times \Delta r^2 / 2, \quad (30)$$

где k – силовая постоянная химической связи; Δr – смещение атомов из положения равновесия.

Функция $V(r)$ представляет собой симметричную параболу, проходящую через точку минимума, соответствующую равновесному межъядерному расстоянию r_e (рис. 49).

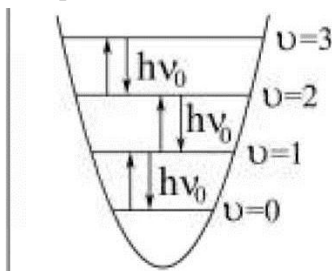


Рис. 49. Кривая потенциальной энергии и уровни колебательной энергии гармонического осциллятора

Колебательная энергия гармонического осциллятора $E_{\text{кол}}^{\text{гарм}}$ квантуется по закону:

$$E_{\text{кол}}^{\text{гарм}} = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (31)$$

где h – постоянная Планка; $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ (и другие целые числа) – колебательное квантовое число; ν_0 – частота колебаний гармонического осциллятора. Она описывается уравнением:

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (32)$$

где k – силовая постоянная связи; $M = m_A m_B / m_A + m_B$ – приведенная масса двухатомной системы АВ.

В результате квантования энергии $E_{\text{кол}}^{\text{гарм}}$ гармонический осциллятор характеризуется набором равноотстоящих энергетических уровней, отличающихся друг от друга на одинаковую величину $h v_0$ (рис. 49). Правило отбора для перехода между колебательными уровнями гармонического осциллятора имеет вид: $\Delta v = \pm 1$.

Разрешенными являются переходы только между соседними уровнями. Например, переход между уровнями $v = 0$ и $v = 1$ разрешен ($\Delta v = 1$), а между уровнями $v = 0$ и $v = 2$ запрещен ($\Delta v = 2$) (рис. 29). В результате колебательный спектр гармонического осциллятора представляет собой только одну линию с частотой v_0 .

В отличие от модели гармонического осциллятора колебания реальных молекул ангармоничны. Потенциальная энергия ангармонического осциллятора $V_{\text{ангарм}}$ описывается функцией Морзе:

$$V_{\text{ангарм}} = D \times (1 - e^{-a\Delta r})^2, \quad (33)$$

где D – энергия диссоциации связи; Δr – смещение атомов из положения равновесия; a – постоянная. Она определяется выражением:

$$a = 2\pi v_0 \sqrt{\frac{M}{2D}}, \quad (34)$$

где v_0 – частота осциллятора; M – приведенная масса; D – энергия диссоциации связи.

Колебательная энергия ангармонического осциллятора $E_{\text{кол}}^{\text{ангарим}}$ квантуется согласно закону:

$$E_{\text{кол}}^{\text{ангарим}} = h v_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 v_0^2}{4D} \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (35)$$

где h – постоянная Планка; $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ (и другие целые числа) – колебательное квантовое число; v_0 – частота осциллятора; D – энергия диссоциации связи. Из выражения для энергии $E_{\text{кол}}^{\text{ангарим}}$ следует, что по мере увеличения квантового числа v колебательные уровни будут постепенно сближаться и в конечном итоге перейдут в континуум энергии при $E_{\text{кол}}^{\text{ангарим}} = D$ (рис. 50а).



Рис. 50. Кривая потенциальной энергии и уровни колебательной энергии ангармонического осциллятора (а). Схематический колебательный спектр ангармонического осциллятора (б)

В случае ангармонического осциллятора (реальной молекулярной системы) могут реализовываться переходы не только между соседними колебательными уровнями с $\Delta v = 1$, но и переходы с $\Delta v = 2, 3, \dots$. Это приводит к появлению в колебательном спектре нескольких полос с частотами ν, ν_1, ν_2 и т. д. (рис. 50б).

Линия (полоса) спектра, отвечающая переходу между колебательными уровнями $\nu = 0$ и $\nu = 1$ ($\Delta v = 1$), называется основной частотой ($h\nu$ на рис. 50а). Колебательный переход между уровнями $\nu = 0$ и $\nu = 2$ ($\Delta v = 2$) называется первым обертоном ($h\nu_1$ на рис. 50а), а переход между уровнями $\nu = 0$ и $\nu = 3$ ($\Delta v = 3$) называется вторым обертоном ($h\nu_2$ на рис. 50а). Учитывая постепенное сближение колебательных уровней ангармонического осциллятора (рис. 50а), частота первого обертона ν_1 меньше, чем удвоенная частота основного перехода ν , а частота второго обертона ν_2 меньше, чем утроенная частота ν .

Колебания многоатомных молекул. Молекула, состоящая из N атомов, имеет $3N$ степеней свободы – это число независимых параметров для описания положения всех атомов молекулы в декартовых координатах (x, y, z) . В нелинейной молекуле из всех $3N$ -независимых параметров три степени свободы приходится на поступательное движение молекулы как целого, три – на вращательное движение молекулы вокруг ее главных осей. Оставшиеся $3N-6$ степеней свободы представляют собой нормальные колебания: независимые повторяющиеся сами по себе движения молекулы.

Число основных колебаний линейной молекулы будет $3N-5$ нормальных колебаний, так как линейные молекулы имеют три поступательных и две вращательных степени свободы молекулы как целого.

Полное колебательное движение молекулы можно представить в виде комбинации нормальных колебаний. В зависимости от строения органической молекулы в ИК-спектрах могут проявляться либо все нормальные колебания, либо часть из них.

Активными (проявляющимися) в ИК-спектрах являются только те колебания, которые сопровождаются изменением электрического дипольного момента μ связи. Основное колебание активно в ИК-спектре, если первая производная дипольного момента по нормальной координате r отлична от 0: $d\mu/dr \neq 0$.

Поэтому в ИК-спектрах органических соединений обычно проявляются с высокой интенсивностью колебания полярных связей C–O, C = O, C–N, N = O, S = O и т. п.

Число полос поглощения в ИК-спектрах может отличаться от числа нормальных колебаний молекулы вследствие появления дополнительных полос: обертонов; составных частот; линий, обусловленных резонансом Ферми.

В ИК-спектроскопии очень важно понятие характеристичности нормальных колебаний, то есть соответствия их определенным группам атомов. **Характеристичным по частоте является нормальное колебание атомной группировки, частота которого сохраняется постоянной для ряда структурно-родственных молекул, содержащих данную группировку.** Характеристичность по частоте проявляют колебания многих групп в органических соединениях (например, C = O, C = C, O–H, C–H и др.). Именно характеристичность колебаний позволяет использовать ИК-спектроскопию для идентификации органических соединений.

Нормальные колебания подразделяются на валентные ν и деформационные δ . В случае валентных колебаний происходит изменение длины связи вдоль ее оси, при этом различают валентные симметричные и асимметричные колебания (рис. 51а, б). Деформационные колебания сопровождаются изменением угла между связями (рис. 51в).

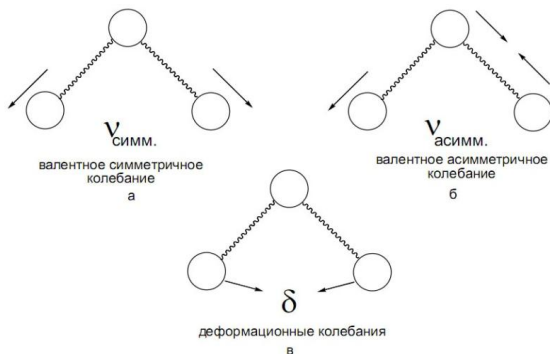


Рис. 51. Типы колебаний

Основные области инфракрасного спектра. В ИК-спектрах органических соединений можно выделить три основные области:

1. $4000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ – область валентных колебаний простых связей X–H: O–H, N–H, C–H, S–H.

2. $2500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ – область валентных колебаний кратных связей $X = Y$, $X = Y$: C = C, C = O, C = N, C = C, C = N.

3. $1500\text{--}500\text{ см}^{-1}$ – область валентных колебаний простых связей X–Y: C–C, C–N, C–O и деформационных колебаний простых связей X–H: C–H, O–H, N–H. Эта область также называется «областью отпечатков пальцев», поскольку положение и интенсивность полос поглощения в этом диапазоне сугубо индивидуальны для каждого конкретного органического соединения. Только по полному совпадению частот и интенсивностей линий в этой области ИК-спектра можно говорить об идентичности сравниваемых объектов.

При интерпретации ИК-спектров наиболее информативными являются области $2500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ и $4000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$. Анализ первой из них позволяет определить в структуре соединения непредельные фрагменты: C = C, C = C, C = O, C = N, C = N, ароматические и гетероароматические ядра. Полосы поглощения в области $4000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ позволяют однозначно идентифицировать такие функциональные группы, как O–H, N–H, S–H, а также различные типы связей углерод–водород $C_{\text{sp}^3}\text{--H}$, $C_{\text{sp}^2}\text{--H}$, $C_{\text{sp}}\text{--H}$, (O=) C–H (альдегид). Поэтому начинать рассмотрение ИК-спектров рекомендуется именно с этих двух областей. При обнаружении в них характеристичных полос валентных колебаний определенных типов связей рекомендуется дополнительно найти полосы соответствующих деформационных колебаний в области $1500\text{--}500\text{ см}^{-1}$, например, в случае связей O–H, N–H, C–H.

Принципиальная схема ИК-спектрометра. Среди ИК-спектрометров наиболее распространены диспергирующие сканирующие приборы, в которых спектры последовательно сканируются и регистрируются с помощью одноканального приемника. По схеме освещения такие приборы бывают однолучевыми и двухлучевыми. Чаще используется двухлучевая схема, которая позволяет выровнять фон (линию полного пропускания) и компенсировать как поглощение атмосферными H_2O и CO_2 , так и ослабление пучков окнами кюветы и растворителем. Упрощенная блок-схема двухлучевого сканирующего ИК-спектрометра с дифракционной решеткой представлена на рис. 52.

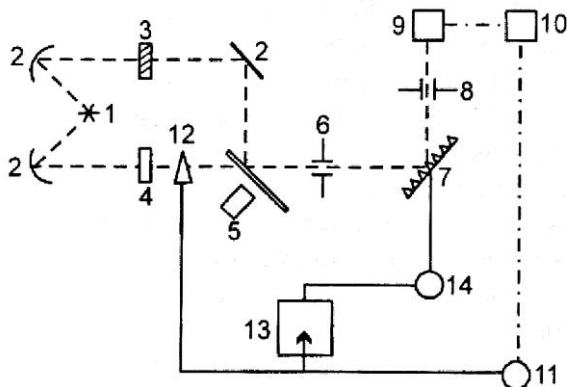


Рис. 52. Блок-схема двухлучевого сканирующего ИК-спектрометра: 1 – источник ИК-излучения; 2 – система зеркал; 3 – рабочий пучок и образец; 4 – пучок сравнения и компенсатор фона; 5 – прерыватель-модулятор; 6 – входная щель монохроматора; 7 – диспергирующий элемент (дифракционная решетка или призма с зеркалом Литтрова); 8 – выходная щель монохроматора; 9 – приемник; 10 – усилитель; 11 – мотор отработки; 12 – фотометрический клин; 13 – самописец; 14 – мотор развертки

ИК-излучение от источника 1 делится на два пучка и посредством системы зеркал 2 направляется на кюветы. Рабочий пучок проходит через кювету с образцом 3 (образец), а пучок сравнения – через какой-либо компенсатор 4 (кювета с растворителем, окно). С помощью прерывателя-модулятора 5 (вращающееся секторное зеркало) пучки поочередно направляются на входную щель 6 монохроматора и через нее на диспергирующий элемент 7 (дифракционную решетку). При его медленном повороте, осуществляемом мотором развертки 14, через выходную щель 8 монохроматора на приемник 9 последовательно проходят вырезаемые щелью узкие по интервалу длин волн лучи. Если в пульсирующем пучке данной длины волны отличаются интенсивности рабочего луча и луча сравнения (например, рабочий луч ослаблен поглощением образца), то на

выходе приемника возникает переменный электрический сигнал. После усиления и преобразования в усилителе 10 этот сигнал поступает на мотор отработки 11, который приводит в движение фотометрический клин 12 (диафрагму) до уравнивания интенсивности луча сравнения с рабочим лучом (метод оптического нуля). Движение фотометрического клина механически связано с движением пера самописца 13 по ординате, а поворот диспергирующего элемента – с протяжкой бумажной ленты. Таким образом, в соответствии с градуировкой, в процессе сканирования будет регистрироваться спектральная кривая зависимости либо пропускания (поглощения) в процентах, либо оптической плотности образца от волнового числа (длины волны). Для точного установления положения полос поглощения в спектре образца шкалу волновых чисел калибруют обычно путем записи характерного спектра пленки полистирола.

В настоящее время все большее распространение получают **ИК-спектрометры с фурье-преобразованием**. Основной конструкции этих приборов являются интерферометры (интерферометр Майкельсона). Модулированный механическим прерывателем поток ИК-излучения от источника делится свето-делительной пластинкой на два пучка. Один из них направляется на подвижное зеркало, которое связано микрометрической передачей с двигателем, может поступательно перемещаться с определенной длиной пробега и возвращаться в исходное положение. Отраженный от этого зеркала пучок интерферирует, имея заданную подвижным зеркалом разность хода, с пучком, отраженным от неподвижного зеркала, и создает интерферограмму на светоделительной пластинке. Далее излучение фокусируется линзами на приемнике, проходя через исследуемый образец. При движении зеркала и интерференции пучков с изменяющейся разностью хода происходит сканирование в определенном спектральном диапазоне.

Регистрируемая интерферограмма представляет зависимость сигнала от разности хода интерферируемых лучей (практически от времени, поскольку разность хода изменяется с постоянной скоростью перемещения подвижного зеркала) и является функцией энергии источника, видоизмененной поглощением образца. На основе теории гармонического спектрального анализа эту функцию $I(t)$ можно выразить через функцию интенсивности в частотной области $S(\nu)$, которая характеризует получаемый спектр. Такое соотношение в общем виде дается интегралом или преобразованием Фурье:

$$I(t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} S(\nu) \times \cos 2\pi\nu t \times d\nu. \quad (36)$$

Замечательным свойством этого уравнения является обратный переход к функции $S(\nu)$:

$$S(\nu) = 2\sqrt{2\pi} \times \int_0^{\infty} I(t) \times \cos 2\pi\nu t \times dt. \quad (37)$$

Функции $I(t)$ и $S(\nu)$ называют парой косинус-преобразований Фурье. Мини-ЭВМ, входящая в комплект современных фурье-спектрометров, проводит по заданной программе фурье-преобразование полученной интерферограммы и в результате дает обычный вид спектра поглощения исследуемого вещества. Чтобы охватить всю ИК-область, достаточно использовать несколько сменных светоделителей, которые бывают в виде металлических сеток, пленок и диэлектрических покрытий на твердых подложках.

Фурье-спектрометры имеют два основных преимущества перед обычными приборами. Во-первых, приемник в ходе сканирования в каждый момент времени получает весь поток излучения сразу, а не узкий его участок, определяемый диспергирующей системой обычного прибора, то есть получается информация одновременно обо всем исследуемом спектральном диапазоне. Во-вторых, разрешающая сила интерферометра легко повышается (увеличением длины перемещения зеркала) без уменьшения потока излучения. Отсюда следуют такие достоинства фурье-спектрометров, как очень высокая чувствительность и точность измерений интенсивности (особенно при многократном сканировании и накоплении сигнала); очень высокое разрешение (до 10^{-2} см $^{-1}$) и высокая точность определения волновых чисел; быстрое действие (за 1 с можно просканировать интервал в несколько сотен см $^{-1}$) и др.

Современные ИК-спектрометры позволяют снимать спектры образцов в любом агрегатном состоянии в широком диапазоне температур и давлений. Чаще всего снимают спектры жидкостей и растворов. Для качественного анализа вещества достаточно каплю образца поместить между двух полированных пластинок из подходящего материала. Полный ИК-спектр записывается долго, за это время нагрев пластинок излучением может привести к испарению летучих жидкостей. Поэтому для легкокипящих жидкостей и растворов изготавливают герметичные кюветы (помещая между соляными пластинками, прокладками из свинца), заполняемые при помощи шприца через специальные отверстия.

Растворители выбирают с возможно меньшим числом полос поглощения, а также используют тонкие кюветы с более концентрированными растворами. Для компенсации поглощения растворителем в кювету сравнения помещают чистый растворитель. Если он неполярный, то для записи всего ИК-спектра в основном диапазоне достаточно использовать два растворителя: CCl_4 и CS_2 .

4.8. Хроматографические методы анализа

Хроматография – важнейший аналитический метод. Хроматографическими методами можно определять газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой от единиц до 10^6 . Это могут быть неорганические вещества, например, ионы металлов, изотопы водорода, и органические – белки, синтетические полимеры и т. д. С помощью хроматографии получена обширная информация о строении и свойствах органических соединений многих классов. Хроматографию с успехом применяют в исследовательских и клинических целях в различных областях биохимии и медицины, в фармацевтике, криминалистике, пищевой промышленности, для мониторинга окружающей среды. Универсальность, экспрессность, чувствительность метода обуславливают частое использование хроматографии в аналитических целях.

Сущность хроматографии

Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Неподвижной фазой обычно служит твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой перемещаются вдоль стационарной фазы, которую обычно помещают в колонку (стеклянную или металлическую трубку). Если молекулы разных компонентов разделяемой смеси обладают различной адсорбируемостью или растворимостью, то время их пребывания в неподвижной фазе, а следовательно, и средняя скорость передвижения по колонке различны. Одни компоненты остаются в верхнем слое сорбента, другие, с меньшей адсорбируемостью, оказываются в нижней части колонки, некоторые покидают колонку вместе с подвижной фазой. Так достигается разделение компонентов. *Хроматография* – динамический метод, связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных процессов, так как разделение происходит в потоке подвижной фазы. Это обеспечивает эффективность хроматографического метода по сравнению с методами сорбции в статических условиях.

С помощью хроматографии возможны: разделение сложных смесей органических и неорганических веществ на отдельные компоненты, очистка веществ от примесей, концентрирование веществ из сильно разбавленных растворов, качественный и количественный анализ исследуемых веществ.

Хроматография – широко используемый метод исследования объектов окружающей среды. Хроматографический метод был предложен в 1903 г. русским ученым М. С. Цветом.

Хроматография – это метод разделения и определения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной. $A_n \leftrightarrow A_n$

Неподвижной фазой (НФ) служит твердое пористое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество.

Подвижная фаза (ПФ) – жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу, иногда под давлением.

Компоненты анализируемой смеси (сорбаты) вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль неподвижной (стационарной) фазы. Ее помещают в стеклянную или металлическую трубку – колонку.

Разные вещества обладают различным родством к подвижной и неподвижной фазам. Вещество, сильнее взаимодействующее с НФ, будет медленнее двигаться через хроматографическую систему по сравнению с веществом, слабее взаимодействующим с этой фазой.

Для разделения разных молекул НФ должна обладать хотя бы одним из 4-х основных свойств:

- физически сорбировать вещества, находящиеся в ПФ;
- химически сорбировать вещества, находящиеся в ПФ;
- растворять разделяемые вещества;
- иметь пористую структуру и поэтому удерживать одни вещества и не задерживать другие в зависимости от их размеров и формы.

В зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента (за счет адсорбции или по какому-либо другому механизму) компоненты будут перемещаться вдоль колонки с разной скоростью.

Одни компоненты останутся в верхнем слое сорбента, другие, в меньшей степени взаимодействующие с сорбентом, окажутся в нижней части колонки.

Некоторые компоненты покинут колонку вместе с подвижной фазой. Такие компоненты называются неудерживаемыми, а время их удерживания определяет «мертвое время» колонки. Происходит быстрое разделение сложных смесей компонентов.

Достоинства хроматографических методов:

1. Разделение носит динамический характер. Акты сорбции-десорбции разделяемых компонентов повторяются многократно. Этим обусловлена значительно большая эффективность хроматографического разделения по сравнению со статическими методами сорбции и экстракции.

2. При разделении используют различные типы взаимодействия сорбатов и неподвижной фазы: от чисто физических до хемосорбционных. Это обуславливает возможность селективного разделения широкого круга веществ.

3. На разделяемые вещества можно накладывать различные дополнительные поля (гравитационное, электрическое, магнитное и др.), которые, изменяя условия разделения, расширяют возможности хроматографии.

4. Хроматография – гибридный метод, сочетающий одновременное разделение и определение нескольких компонентов.

5. Хроматография позволяет решать аналитические задачи (разделение, идентификация, определение) и препаративные (очистка, выделение, концентрирование). Решение этих задач можно сочетать, выполняя их в режиме «on line».

Методы классифицируются по агрегатному состоянию фаз, механизму разделения и технике проведения разделения.

Хроматографические методы различаются и по способу проведения процесса разделения на фронтальный, вытеснительный и элюентный.

Для решения аналитических задач используется элюентный метод. Он имеет следующие достоинства:

- дает наиболее полное разделение, поскольку зоны сорбатов разделены зонами элюента;
- сорбент непрерывно регенерируется;
- параметры удерживания хорошо воспроизводимы.

Параметры хроматограммы

Элюентная хроматограмма, являющаяся зависимостью сигнала прибора (ось ординат) от времени или объема подвижной фазы (ось абсцисс), представляет собой совокупность пиков разделяемых компонентов (рис. 53).

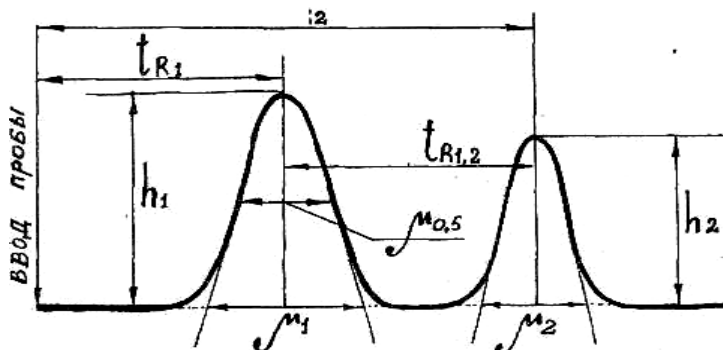


Рис. 53. Параметры дифференциальной хроматограммы: t_{R1} и t_{R2} – время удерживания компонентов 1 и 2; h_1 и h_2 – высоты пиков; $0,5 \mu$ – ширина пика на середине высоты; μ – ширина пика у основания; $\Delta t_{R1,2}$ – интервал между максимумами двух соседних пиков удерживания

Время удерживания – это характеристика сорбционной способности неподвижной фазы по отношению к разделяемым веществам при данных условиях хроматографирования.

Время удерживания определяется расстоянием на хроматограмме от момента ввода пробы до момента появления на хроматограмме компонента в максимальной концентрации. Ширина пиков определяется эффективностью хроматографической системы.

Количественным выражением, характеризующим эффективность хроматографического разделения, является высота (h) эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ).

Значение ВЭТТ рассчитывают по формуле:

$$h = N / L, \quad (38)$$

где L – длина хроматографической колонки, см; N – число теоретических тарелок.

Для количественной оценки качества хроматографического разделения используют критерий разделения R .

Параметр R может принимать значения от 0 до ∞ . При значении $R = 1$ происходит полное разделение компонентов. Полученная хроматограмма анализируемой смеси позволяет определить ее качественный и количественный состав. Качественной характеристикой определяемых веществ являются их времена удерживания. Количественный анализ основан на том, что высоты пиков (или площади), соответствующие индивидуальным соединениям на хроматограмме, пропорциональны их количеству или концентрации.

В хроматографии используют три основных метода количественного анализа.

Метод абсолютной калибровки обычно предполагает, как и в других физических методах, построение градуировочного графика по стандартным смесям.

В методе внутренней нормализации предполагается, что пики всех возможных компонентов смеси зафиксированы на хроматограмме, и сумма их площадей (S) равна 100 %.

Метод внутреннего стандарта предусматривает введение в анализируемый образец известного количества эталонного соединения, хроматографирование полученной смеси и расчет.

Виды хроматографии

Если неподвижной фазой (НФ) является жидкость и анализируемое вещество способно в ней растворяться, то оно распределяется между подвижной и неподвижной фазами. Такая хроматографическая система является *распределительной*.

Если неподвижной фазой является твердое вещество, способное адсорбировать определяемое вещество, то хроматографию называют *адсорбционной*.

В зависимости от агрегатного состояния фаз, типа взаимодействия распределяемых соединений с НФ и оформления выделяют виды хроматографии, помещенные в табл. 6.

Таблица 6. Виды хроматографии

Вид	ПФ	НФ	Форма	Механизм распределения
Газовая: – газоадсорбционная	Газ	Твердая (адсорбент)	Колонка	Адсорбционный
– газожидкостная	Газ	Жидкость	Колонка	Распределительный
Жидкостная: – твердожидкостная	Жидкость	Твердая	Колонка	Адсорбционный
– жидкостно-жидкостная	Жидкость	Жидкость	Колонка	Распределительный
– ионообменная	Жидкость	Твердая	Колонка	Ионный обмен
Тонкослойная	Жидкость	Твердая жидкость	Тонкий слой	Адсорбционный
Бумажная	Жидкость	Жидкость	Лист бумаги	Распределительный

Общие принципы хроматографических методов:

– хроматография – это процесс динамический, в котором всегда обязательно имеется одна подвижная фаза относительно другой неподвижной фазы;

– разделение смеси веществ достигается в результате многократного повторения по длине колонки одного и того же элементарного акта:

– для адсорбционной хроматографии – повторение акта адсорбции-десорбции;

– для ионообменной хроматографии – повторение реакции ионного обмена.

Таким образом, *хроматография* – это физико-химический метод анализа и исследования веществ и их смесей, основанный на разделении компонентов за счет различия в параметрах между фазами при перемещении через слой неподвижной фазы потоком подвижной фазы.

Хроматография – это процесс разделения молекул в результате дифференциальной миграции, то есть разделения за счет различных скоростей перемещения различных молекул.

Газовая хроматография

Газовая хроматография – метод разделения летучих, термостабильных соединений.

К ним относятся около 5 % известных органических соединений, но эти соединения оставляют 70–80 % соединений, которые использует человек в сфере производства и быта.

Подвижная фаза – инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, имеющую большую поверхность.

В качестве подвижной фазы используют водород, гелий, азот, аргон и углекислый газ. Наиболее часто используют азот как более доступный и дешевый.

Газ-носитель обеспечивает перенос разделяемых компонентов по хроматографической колонке и не взаимодействует с разделяемыми веществами и с неподвижной фазой.

Достоинства газовой хроматографии:

- сравнительная простота аппаратного оформления;
- широкие границы применимости (можно определять соединения, для которых достигается давление насыщенного пара 0,001–1 мм рт.ст.);
- возможность определения с высокой точностью малых количеств газов органических соединений с высокой точностью;
- быстрота анализа;
- широкий выбор сорбентов и неподвижных фаз;
- высокая гибкость изменения условий разделения;

- возможность осуществления химических реакций в хроматографической колонке или детекторе;
- повышение информативности при сочетании с различными инструментальными методами (масс-спектрометрией и ИК (Фурье) спектрометрией).

Принципиальная схема газового хроматографа (рис. 54).

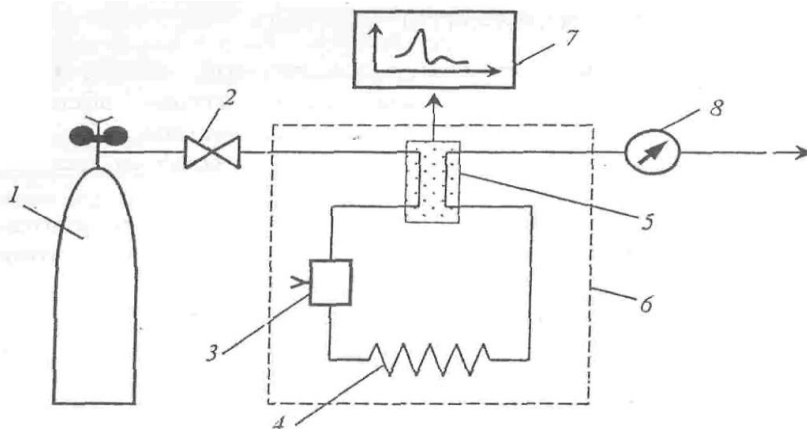


Рис. 54. Принципиальная схема газового хроматографа: 1 – источник газа-носителя; 2 – вентиль тонкой регулировки скорости потока газа-носителя; 3 – устройство для ввода пробы; 4 – хроматографическая колонка; 5 – детектор; 6 – термостат колонки и термостат детектора; 7 – регистратор; 8 – измеритель скорости потока газа-носителя

В газовой хроматографии используют насадочные, капиллярные и поликапиллярные колонки. Капиллярные колоноки позволяют существенно повысить эффективность разделения, а поликапиллярные – не только получить высокую эффективность, но и провести разделение за очень короткое время. На рис. 55 показано разделение смеси легких углеводородов из 12 компонентов за 15 с.

В газовой хроматографии используют широкий круг **детекторов**.

Наиболее важные характеристики детекторов, определяющие их выбор: чувствительность, точность, число порядков линейного диапазона градуировочного графика (ГГ), инерционность. **Основные детекторы**, применяемые в газовой хроматографии: термохимический, детектор по плотности газов, катарометр, ионизационные детекторы, пламенно-ионизационный детектор.

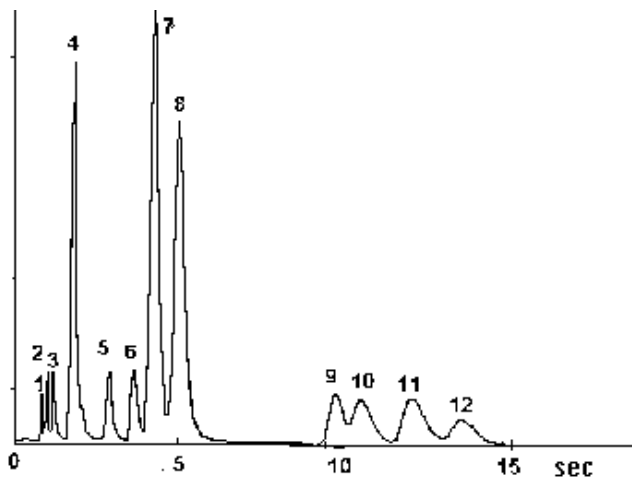


Рис. 55. Разделение углеводородов C_1-C_4 на газоадсорбционной поликапиллярной колонке: 1 – метан; 2 – этан; 3 – этилен; 4 – пропан; 5 – ацетилен; 6 – пропилен; 7 – изобутан; 8 – бутан; 9 – транс-бутен; 10 – изобутен; 11 – бутен-1; 12 – цис-бутен

Универсальным является *катарометр – детектор по теплопроводности*, принцип работы которого основан на изменении температуры нагретых нитей (чувствительных элементов) в зависимости от теплопроводности окружающего газа, которая определяется его составом. Детектор измеряет различие в теплопроводности чистого газа-носителя и смеси газа-носителя с определяемым веществом. Для повышения чувствительности необходимо использовать газ-носитель с высокой электропроводностью (водород, гелий).

Детектор по плотности газов и детектор по теплоте сгорания (термохимический). В детекторе по плотности газов измерение основано на различии плотностей газа-носителя и компонентов анализируемой смеси.

Наиболее широко используются *ионизационные детекторы*, принцип работы которых основан на изменении ионного тока, вызванного введением в детектор анализируемого вещества. Ионный ток возникает под действием источника ионизации и электрического поля между электродами детектора.

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) – универсальный, чувствительный детектор, принцип его действия основан на измерении электропроводности воздушно-водородного пламени, которое резко возрастает при попадании в него малых количеств органических веществ.

Различают два варианта метода: *газоадсорбционную*, когда неподвижной фазой служит твердый носитель, и *газожидкостную хроматографию*, когда неподвижной фазой является вязкая, нелетучая жидкость, нанесенная на инертный носитель.

Газоадсорбционная хроматография

Метод анализа смесей газов и легколетучих веществ. Разделение основано на различии в адсорбции на поверхности твердого носителя (адсорбента). Адсорбция может быть обусловлена неспецифическими (*ориентационными, индукционными и дисперсионными*) и специфическими взаимодействиями (*комплексобразованием, либо образованием водородной связи*) и зависит от природы адсорбента и сорбата. В качестве адсорбентов используют пористые носители, которые обладают химической, физической и термической стабильностью; однородной поверхностью, равномерным распределением по размеру пор и известной адсорбционной активностью. Адсорбционная активность зависит от удельной поверхности (определяется геометрической структурой носителя) и удельной поверхностной энергии (определяется химической структурой поверхности). Достоинствами адсорбентов в качестве неподвижных фаз являются способность выдерживать высокие температуры, отсутствие фонового сигнала при работе с ионизационными детекторами и высокая селективность.

Адсорбенты делятся на неорганические, полимерные (органические) и модифицированные.

Применение для решения экологических задач. Метод газоадсорбционной хроматографии используют для оценки содержания в атмосферном воздухе кислорода, водорода, метана, углекислого газа, оксида углерода, оксидов азота, хлора, диоксида серы, сероводорода и сероуглерода. Данным методом определяют большое количество соединений, принадлежащих к различным классам органических веществ: альдегиды, кетоны, ароматические углеводороды, хлоруглеводороды, фреоны, спирты, олефины, эфиры, кислоты, предельные углеводороды, амины, сернистые соединения, фенолы.

Газожидкостная хроматография

В газожидкостной хроматографии разделение компонентов пробы достигается за счет многократного повторения процессов распределения между движущейся газовой и неподвижной жидкой фазами (рис. 56).



Рис. 56. Газовый хроматограф

Скорость миграции компонентов зависит от их летучести и способности растворяться в стационарной жидкой фазе. Компоненты с низкой растворимостью в жидкой фазе и наибольшей летучестью при данной температуре продвигаются по колонке быстрее, и, наоборот, компоненты с низкой летучестью и высокой растворимостью в стационарной фазе обладают малой подвижностью. Чем больше подвижность, тем меньше время удерживания.

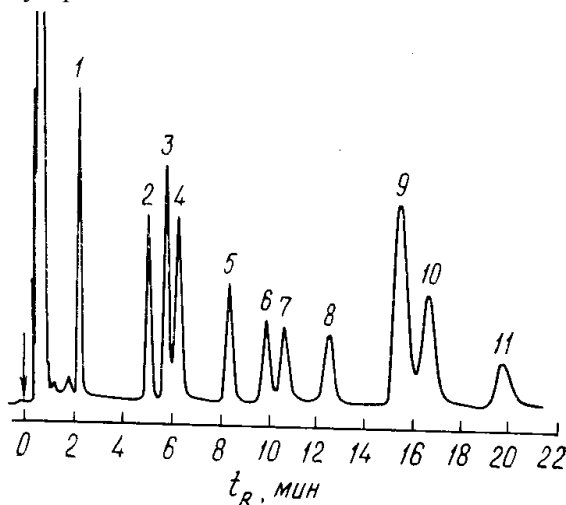


Рис. 57. Разделение фенолов методом газо-жидкостной хроматографии: 1 – фенол, 2 – *o*-крезол, 3 – *m*-крезол, 4 – *n*-крезол, 5 – *o*-этилфенол, 6 – *m*-этилфенол, 7 – *n*-этилфенол, 8 – 2,6-диэтилфенол, 9 – 2,4+2,6-диметилфенол, 10 – 2,3+3,5-диметилфенол, 11 – 3,4-диметилфенол

Применение газожидкостной хроматографии для решения экологических задач. Метод применяется для определения загрязняющих веществ в атмосферном воздухе и воздухе жилых и производственных помещений, природных и сточных водах, почве (рис. 57).

Определяемые соединения: нефтепродукты, диоксины, полихлорированные бифенилы, амины, хлорированные углеводороды, металлоорганические соединения, полициклические ароматические углеводороды, пестициды.

Жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография (ЖХ) – метод разделения и анализа сложных смесей веществ, в котором подвижной фазой является жидкость.

Подвижная фаза в жидкостной хроматографии выполняет 2 функции:

1) обеспечивает перенос десорбированных молекул по колонке (подобно подвижной фазе в газовой хроматографии);

2) регулирует константы равновесия, следовательно, удерживание в результате взаимодействия с неподвижной фазой (сорбируясь на поверхности) и с молекулами разделяемых веществ.

Варианты жидкостной хроматографии.

Ситовая хроматография – разделение компонентов осуществляется за счет разницы в растворимости молекул при их прохождении (фильтрации) через слой сорбента.

Адсорбционная хроматография – разделение за счет разницы в адсорбируемости молекул, проходящих через слой частиц сорбента, покрытых неподвижной фазой в виде тонкого слоя или поверхностно-привитых радикальных групп.

Ионообменная и ионная хроматография – разделение за счет разницы в способности к обмену ионами с ионообменниками.

Ионная хроматография

Ионная хроматография – это высокоэффективная жидкостная хроматография для разделения катионов и анионов на ионообменниках низкой емкости.

Достоинствами данного метода являются:

– определение большого числа неорганических и органических ионов, а также возможность одновременно определять катионы и анионы;

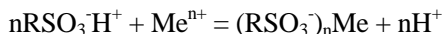
– высокая чувствительность определения (до 1 нг/мл без предварительного концентрирования);

– высокая селективность и экспрессность;

- малый объем анализируемой пробы (не более 2 мл образца);
- широкий диапазон определяемых концентраций (от 1 нг/мл до 10 000 мг/л);
- возможность использования различных детекторов и их комбинаций, что обеспечивает селективность и малое время определения;
- возможность полной автоматизации определения;
- во многих случаях полное отсутствие предварительной пробоподготовки.

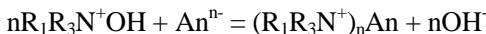
Метод основан на эквивалентном обмене ионов раствора на ионы неподвижной твердой фазы. Свойствами ионообменников обладает довольно большое число различных природных и синтетических соединений. Наибольшее практическое применение нашли синтетические органические иониты. Большинство этих ионообменников имеет матрицу из сополимера стирола с дивинилбензолом. Этот сополимер легко образуется и обладает достаточно высокой физической и химической устойчивостью в различных условиях. Полимер может быть использован в качестве ионообменника только после введения в матрицу ионогенных групп. Ионогенная группа состоит из двух ионов. Один из них прочно фиксируется за счет ковалентной связи и называется функциональной группой (фиксированным ионом). Ионы противоположенного заряда связываются с фиксированным ионом за счет электростатического взаимодействия. Они называются противоионами. Эти ионы могут обмениваться на эквивалентное количество ионов того же заряда из раствора. В зависимости от силы сопряженной кислоты (или основания) фиксированного иона, ионообменники (катионообменники и анионообменники) делятся на сильнокислотные, среднекислотные и слабокислотные (или основные).

Разделение катионов происходит на катионообменниках, которые содержат фиксированные группы SO_3^- , PO_3^- , COO^- и катионы в качестве противоиона. Равновесие ионного обмена описывается схемой



Подвижной фазой при разделении катионов чаще всего являются растворы ((1-5)·10⁻³ М) соляной, азотной кислот или солей. Разделяемые катионы элюируются с колонки в результате их замещения в фазе ионообменника катионами, содержащимися в подвижной фазе (рис. 58).

Разделение анионов проводится на анионообменниках, которые содержат фиксированные группы $-\text{NR}_3$, $-\text{NHR}_2$, $-\text{NH}_2\text{R}$ и анионы как противоионы. Равновесие ионного обмена описывается схемой:



Наиболее распространенными элюентами при определении анионов являются ((1-5)·10⁻³ М) растворы карбоната, гидрокарбоната или гидрок-

сида натрия. Разделяемые анионы элюируются с колонки анионами, содержащимися в подвижной фазе.

Время и порядок элюирования катионов и анионов зависит от их заряда и размера гидратированного иона. Ионы удерживаются тем сильнее, чем больше их заряд и меньше размер гидратированного иона.

Элюирующая способность подвижной фазы возрастает с увеличением концентрации ионов, содержащихся в ней, и их сродства к ионообменнику, которое зависит от заряда и размера элюирующего иона. При использовании в элюентах солей слабых кислот их элюирующая способность зависит от рН раствора, поскольку при изменении рН изменяется состав раствора.

В ионной хроматографии наиболее часто используют кондуктометрические детекторы, которые измеряют низкочастотную проводимость элюата. Они просты по конструкции, имеют малый рабочий объем (рис. 59).

Область применения ионной хроматографии. Ионную хроматографию используют для определения:

- анионов неорганических кислот (HCl, HNO₃, H₂S, H₃BO₃ и др.);
- моно- и дикарбоновых кислот;
- щелочных и щелочноземельных металлов;
- анионных комплексов переходных металлов;
- оксоанионов;
- алифатических аминов;
- оксидов азота, серы и фосфора.

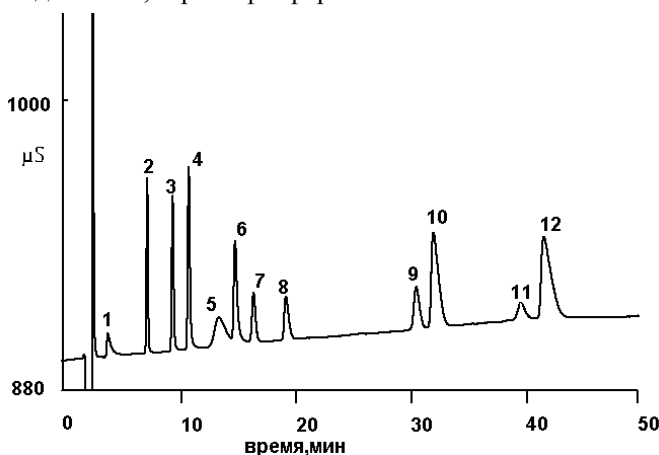


Рис. 58. Разделение смеси катионов на ионообменнике IonPac SCG 1:
1 – медь; 2 – литий; 3 – натрий; 4 – аммоний; 5 – никель; 6 – калий; 7 – цинк;
8 – кобальт; 9 – марганец; 10 – магний; 11 – кальций; 12 – кадмий



Рис. 59. Хроматограф

4.9. Физико-химические основы метода капиллярного электрофореза

Электрофорез как метод разделения предложен в 30-х гг. XX в. Тизелиусом. Он поместил смесь белков сыворотки крови в буферный раствор и при наложении электрического поля обнаружил, что компоненты пробы мигрируют в направлении и со скоростью, определяемыми их размером, формой и электрическим зарядом. В 1948 г. работа была удостоена Нобелевской премии по химии.

В 1967 г. шведский ученый Хиртен предложил проводить электрофоретическое разделение не на плоскости, а в открытых трубках — капиллярах с внутренним диаметром 1–5 мм, тем самым положив начало методу *капиллярного* электрофореза.

Позже Виртанен и Миккерс использовали стеклянные и тефлоновые капилляры с внутренним диаметром 200 мкм.

В начале 80-х гг. XX в. Йоргенсон и Лукас продемонстрировали сепарационные возможности кварцевого капилляра с внутренним диаметром 75 мкм, использовав последние достижения в изготовлении кварцевых капилляров очень малых и равномерных внутренних диаметров (~ десятки мкм), прозрачных в ультрафиолетовой области спектра.

Движение заряженных коллоидных частиц под действием внешнего электрического поля носит название электрофореза.

Метод КЭ основан на разделении заряженных компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием приложенного электрического поля.

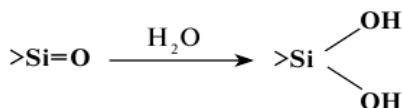
Микрообъем анализируемого раствора (~2 нл) вводят в кварцевый капилляр, предварительно заполненный подходящим буфером — электролитом.

После подачи высокого напряжения (до 30 кВ) к концам капилляра компоненты смеси начинают двигаться с разной скоростью, зависящей от заряда и массы (точнее, величины ионного радиуса). Компоненты смеси в разное время достигают зоны детектирования. Полученная последовательность пиков называется электрофореграммой.

Качественной характеристикой вещества является время миграции, а количественной — высота или площадь пика, пропорциональная концентрации вещества.

Рассмотрим процессы, происходящие в капилляре, заполненном электролитом и помещенном в продольное электрическое поле.

Находящиеся на поверхности плавленного кварца силикоксановые группы $>\text{Si}=\text{O}$ при контакте с водой или водными растворами гидролизуются с образованием удвоенного количества силанольных групп, которые затем гидратируются:



Скорость и степень гидролиза зависят от температуры и pH водных растворов, от концентрации солевого фона раствора. Константа первой ступени имеет величину $K_{a1} = 2,5 \times 10^{-3}$. Это означает, что при pH водного раствора больше 2,5 поверхность кварца приобретает некоторый отрицательный заряд, который возрастает при увеличении pH раствора. Наоборот, при pH~2 и меньше диссоциация силанольных групп практически полностью подавлена, и поверхность кварца становится нейтральной.

Диссоциация силанольных групп вызывает на границе раздела «кварц–водный раствор» электролита образование двойного электрического слоя (ДЭС), рис. 60.

Первую его обкладку составляют неподвижные отрицательно заряженные силанольные группы. Вторую обкладку двойного слоя составляют положительно заряженные катионы, существующие в растворе. Диэлектриком, разделяющим обкладки этого конденсатора, являются молекулы воды, гидратирующие как силанольные группы, так и катионы.

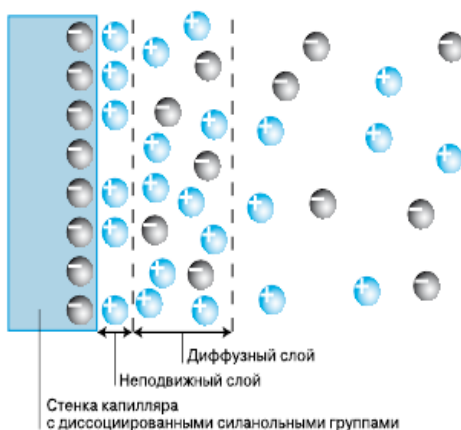


Рис. 60. Строение двойного электрического слоя

Электроосмотический поток. Положительная часть ДЭС делится на две части:

- первую (или неподвижную), примыкающую к поверхности кварца
- вторую (или диффузную), располагающуюся на некотором удалении от поверхности.

В неподвижной части количество положительных зарядов меньше, чем отрицательных зарядов на поверхности кварца из-за увеличения размеров катионов вследствие гидратации.

В диффузной части ДЭС образуется избыточная концентрация катионов. Между этими двумя слоями проходит граница скольжения – при наложении вдоль капилляра электрического поля неподвижная часть остается на месте, в то время как диффузная часть начинает мигрировать к катоду, увлекая за собой в силу межмолекулярного сцепления всю массу жидкости в капилляре.

Возникает электроосмотический поток (ЭОП), который осуществляет пассивный перенос раствора внутри капилляра.

Скорость ЭОП в сильной степени зависит от pH раствора: в сильноокислых растворах ЭОП отсутствует, в слабоокислых — его скорость незначительна, а при переходе в нейтральную и щелочную область pH скорость ЭОП возрастает до максимально возможной.

На рис. 61 показано распределение зарядов в ДЭС. Общий потенциал (Ψ), создаваемый диссоциированными силанольными группами, пропорционален заряду. Часть этого потенциала ($\Delta\Psi$) нейтрализуется положительными зарядами ионов неподвижной части второй обкладки двойного слоя. Остальная часть положительных зарядов создает

в приповерхностном слое раствора электрокинетический или дзета-потенциал.

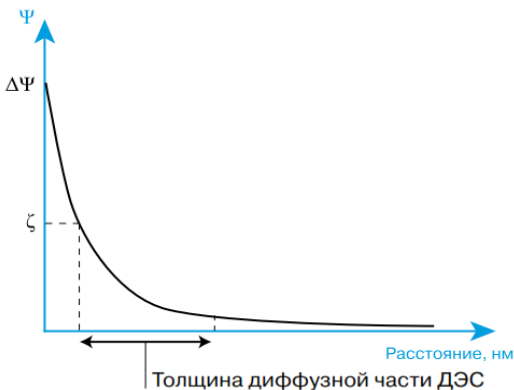


Рис. 61. Распределение зарядов в ДЭС

странствах, а с другой — стабилизировать состояние компонентов пробы в процессе анализа. При подаче на электроды высокого напряжения в капилляре быстро устанавливается стационарное состояние: через капилляр протекает постоянный электроосмотический поток, на который накладывается взаимно противоположная электромиграция катионов и анионов.

Если в капилляр со стороны анода ввести небольшой объем раствора пробы, то ЭОП будет переносить эту зону к катоду (в область детектирования), и она некоторое время сможет находиться в капилляре под воздействием электрического поля высокого напряжения. В течение этого времени заряженные компоненты пробы будут перемещаться в соответствии с их электрофоретическими подвижностями.

Катионные компоненты пробы, двигаясь к катоду, будут обгонять электроосмотический поток (рис. 62). Скорость их движения складывается из скорости ЭОП и скорости электромиграции, поэтому на выходе капилляра катионы появляются первыми и тем раньше, чем больше их электрофоретическая подвижность.

Нейтральные компоненты пробы способны перемещаться только под действием электроосмотического потока, тогда как анионные будут перемещаться к аноду со скоростями меньшими, чем скорость ЭОП. Медленно мигрирующие анионы появятся на выходе после ЭОП, а те, чья скорость электромиграции по абсолютной величине превышает скорость ЭОП, будут выходить из капилляра в прианодное пространство.

В приборах для капиллярного электрофореза капилляр, заполненный раствором электролита, своими концами опущен в два, содержащих тот же электролит, сосуда, в которые введены электроды. Электролит должен обладать буферными свойствами, чтобы, с одной стороны, воспрепятствовать изменению состава раствора в приэлектродных про-

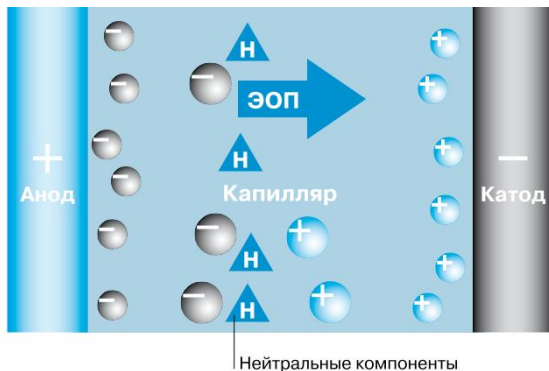


Рис. 62. Электрофоретическая миграция ионов в присутствии электроосмотического потока

Если время нахождения пробы в капилляре (которое можно регулировать изменением напряжения, величины рН и концентрации ведущего электролита) достаточно, чтобы проявились различия в подвижности ионов, то на выходе капилляра вблизи катода можно наблюдать зоны раствора, в которых находятся индивидуальные компоненты пробы.

Ведущий электролит (его называют рабочим буферным раствором) должен иметь такую концентрацию, при которой электрическое сопротивление раствора в капилляре будет достаточно велико. Это требование связано с тем, что при прохождении электрического тока в проводнике выделяется тепло. Если ток достаточно велик, то жидкость в капилляре может даже закипеть. Традиционно считается, что электрический ток в капилляре подчиняется закону Ома, хотя известно, что линейная связь тока и напряжения существует в растворе только в ограниченном диапазоне напряжений. Рассмотрим это явление на конкретном примере.

Пусть полная длина капилляра равна 60 см, эффективная длина (длина от входа до окна детектора) – 50 см, рабочее напряжение, поданное на электроды, равно 25 кВ, сила тока в капилляре составляет 100 мкА. Сила тока в капилляре зависит от его длины и диаметра, а также от концентрации электролита в растворе. Для капилляра с внутренним диаметром 75 мкм сила тока 100 мкА при напряжении 25 кВ достигается при концентрации соли в электролите 0,03–0,04 моль/л.

В выбранных условиях электрическое сопротивление цепи составляет 250 МΩ (мегаОм), градиент напряжения, который практически совпадает с градиентом поля, составляет 416 В/см. Мощность, выделяющаяся в капилляре, в этом случае равна 2,5 Вт. Вся она превращается в тепловую энергию. Пересчет показывает, что в капилляре каждую секунду

выделяется 0,6 калории – гигантское количество, если учесть, что объём жидкости в капилляре диаметром 75 мкм составляет всего 2,65 мкл. Если не принимать в расчет перенос тепла через стенку капилляра, то такого количества достаточно, чтобы в течение 1 с температура жидкости в капилляре возросла на 225 °C (!).

Этот расчет показывает, насколько серьезна проблема охлаждения капилляра в КЭ. В действительности выделяющаяся теплота расходуется не только на нагревание раствора, но и на нагрев кварцевых стенок и полиимидной обложки. Теплоемкость кварца примерно в 6 раз меньше, чем водного раствора, а теплопроводность плавленого кварца в 16 раз больше, чем у воды. Все эти обстоятельства способствуют эффективному отводу тепла во внешнюю среду, однако, если не принять специальных мер, жидкость в капилляре очень скоро закипит.

Поэтому в приборах для КЭ всегда присутствуют либо системы охлаждения капилляра энергичным воздушным обдувом, либо системы жидкостного охлаждения. Тепловое равновесие в капилляре устанавливается достаточно быстро. Оно характеризуется сравнительно малым различием температуры раствора в радиальном направлении во внутреннем канале капилляра и устойчивым градиентом температур между внутренней и внешней стенками капилляра. Нагрев жидкости не вызывает появления конвективных потоков, так как нагревание происходит равномерно по всему просвету капилляра. В результате не происходит перемешивание жидкости, приводящее к размыванию зон определяемых компонентов. При чрезмерном нагреве возможно закипание жидкости, и пузыри пара прерывают ток в капилляре, что делает анализ невозможным. Поэтому при выборе условий электрофоретического разделения следует стремиться к минимизации тока соответствующим выбором концентрации ведущего электролита.

Самым распространенным вариантом КЭ является *капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ)*. Компоненты сложной смеси движутся в среде электролита с разными скоростями, образуя дискретные зоны. Отличительная особенность КЗЭ состоит в том, что он пригоден для разделения только ионогенных компонентов пробы, тогда как нейтральные соединения, не обладающие собственной электрофоретической подвижностью, движутся со скоростью ЭОП и выходят в зоне нейтральных компонентов, зоне маркера ЭОП (рис. 63).

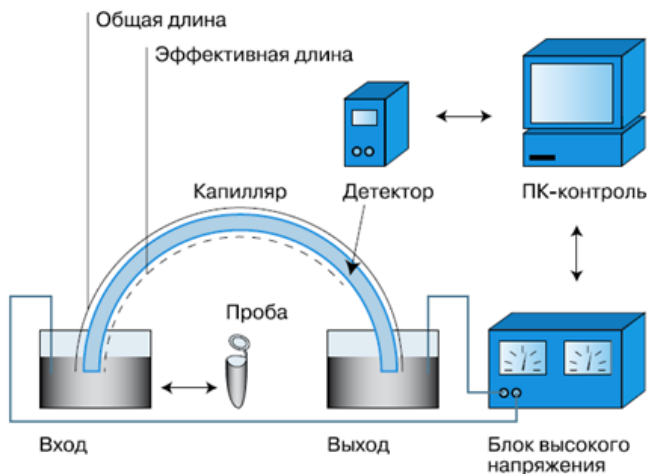


Рис. 63. Устройство системы капиллярного электрофореза

Основным достоинством КЗЭ является высокая эффективность (сотни тысяч теоретических тарелок), при этом селективность, определяемая механизмом разделения внутри одной фазы, в КЗЭ недостаточна. Повышение селективности может быть достигнуто за счет изменения рН ведущего электролита, введения в состав буфера различных добавок: поверхностно-активных веществ, макроциклов, органических растворителей и т. д.

Анализ анионов в сточной воде

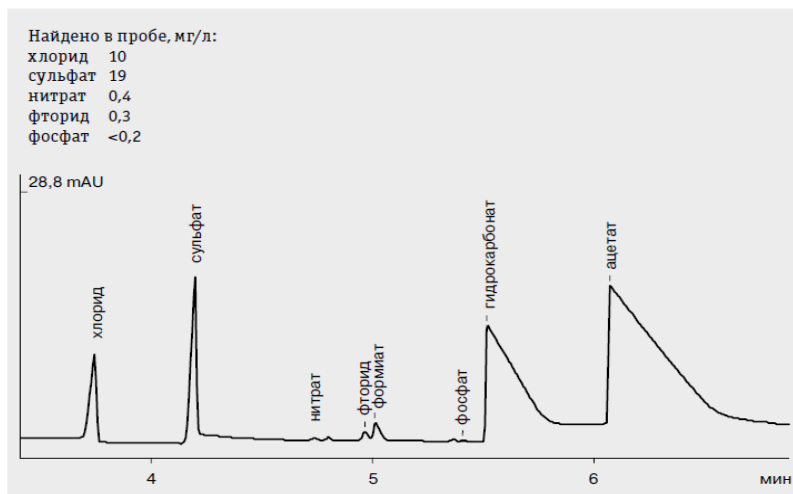


Рис. 64. Электрофореграмма пробы сточной воды

Области применения метода капиллярного электрофореза (рис. 65).



Рис. 65. Капель 105 – прибор для проведения капиллярного электрофореза

Анализ объектов окружающей среды – природные, питьевые, сточные воды.

Анионы: *хлорид, сульфат, нитрат, нитрит, фторид, фосфат, бромид, иодид, хлорит, хлорат и др.*

Катионы: *аммоний, калий, натрий, литий, магний, стронций, барий, кальций и др.*

Гербициды классов феноксикарбоновых кислот, симметричных триазинов и др.

Почвы: подвижные формы Co, Cu, Ni, Zn; водорастворимые формы анионов и катионов.

Контроль качества пищевой продукции и продовольственного сырья:

– минеральная и бутилированная вода (неорганические катионы и анионы);

– безалкогольные напитки и соки (неорганические катионы и анионы, консерванты, органические кислоты, подсластители, синтетические красители, антиоксиданты, витамины, углеводы);

– вина, коньяки и коньячные спирты, водки (неорганические катионы и анионы, органические кислоты, ароматические альдегиды, аминокислоты, синтетические красители, консерванты);

– пиво (неорганические катионы и анионы, органические кислоты, горькие пивные кислоты, аминокислоты, амины, витамины, консерванты, синтетические красители);

– чай, кофе (кофеин, катехины);

– пищевые продукты (аминокислоты, синтетические красители, органические кислоты, амины, белки).

Анализ показателей качества кормов, комбикормов и сырья для их производства:

- корма и сырье (аминокислоты, белки);
- премиксы (аминокислоты, витамины);
- витаминные концентраты (витамины).

Ветеринария:

- корма и сырье (аминокислоты);
- премиксы (аминокислоты, витамины);
- витаминные концентраты (витамины);
- биопробы (аминокислоты в сыворотке крови).

Фармация:

- технологический контроль и анализ готовых лекарственных форм;
- разделение оптических изомеров.

Литература

1. Об охране окружающей среды: Закон Респ. Беларусь, 26 нояб. 1992 г., № 1982-ХП: в ред. Закона от 17 июля 2002 г. № 126-З, с изм. и доп. по состоянию на 30 дек. 2011 г. // Ведомости Верхов. Совета Респ. Беларусь. 1993. № 1. Ст. 1; Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. 2002. № 85. 2/875; 2012, № 1. 2/1878.

2. *Стадницкий Г. В.* Экология (Гл. 3. Промышленное производство и его воздействие на окружающую среду. Гл. 4. Контроль и управление качеством окружающей среды) / Г. В. Стадницкий, А. И. Родионов. – Москва : Высш. шк., 1988.

3. Экология и контроль состояния природной среды / А. Ю. Израэль. – Москва : Гидрометеоздат, 1984.

4. *Пилипенко А. Т.* Аналитическая химия: в 2 кн. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – Москва, Химия, 1990.

5. *Якунина И. В.* Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг: учебное пособие / И. В. Якунина, Н. С. Попов. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – 188 с.

6. Положение о порядке осуществления аналитического (лабораторного) контроля в области охраны окружающей среды Утв. постановлением Совета Министров Республики Беларусь 20.06.2013 № 504.

7. СТБ ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.

8. СТБ ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 6. Использование значений точности на практике.

9. СТБ ИСО/МЭК 17025-2007. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

10. Положение о порядке учета методик выполнения измерений, государственных стандартов Республики Беларусь и межгосударственных стандартов, применяемых при выполнении измерений в области охраны окружающей среды. Утв. приказом Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды от 8 ноября 2010 г. № 387-ОД.

11. ГОСТ 8.010-99 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения.

12. Чарльз Б. Босс, Кеннет Дж. Фридин / Понятия, средства приборного обеспечения и методы в оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. – Перкин Елмер, 1997. – 116 с.

13. *Комарова Н. В., Каменцев Я. С.* Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ» – СПб.: ООО «Веда», 2006. – 212 с.

14. *Новиков Ю. В.* Экология, окружающая среда и человек / Ю. В. Новиков. – Москва : ФАИР-ПРЕСС, 2003

15. *Горелик Д. О.* Мониторинг загрязнения атмосферы и источников выбросов / Д. О. Горелик, Л. А. Конопелько. – Москва : Изд-во стандартов, 1992.

16. *Муравьева С. И.* Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. – Москва : Химия, 1988. – 320 с.

17. *Лурье Ю. Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. – Москва : Химия, 1984.

18. *Кароль И. Л.* и др. Газовые примеси в атмосфере. – Л.: Гидрометеоздат, 1983.

19. *Ревелль П.* Среда нашего обитания: загрязнение воды и воздуха. Кн. 2 / П. Ревелль, Ч. Ревелль. – Москва : Мир.1995.

Учебное издание

Лёв Елена Соломоновна

**ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО
КОНТРОЛЯ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Л. М. Корневская*
Компьютерная верстка *Д. В. Головач*
Технический редактор *А. В. Красуцкая*

Подписано в печать 27.10.2017. Формат 60×90 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 9,38. Уч.-изд. л. 6,71.
Тираж 100 экз. Заказ № 15.

Республиканское унитарное предприятие «Информационно-
вычислительный центр Министерства финансов Республики Беларусь».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий
№ 1/161 от 27.01.2014, № 2/41 от 29.01.2014.
Ул. Кальварийская, 17, 220004, г. Минск.