Национальная академия наук Украины

Институт Сцинтиляционных материалов

Состояние и перспективы развития функциональных материалов
для науки и техники ®

Эксперианд ова Л.П.

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ПРИЕМЫ В АНАЛИЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Харьков
2010

Состояние и перспективы развития функциональных материалов для науки и техники

Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды / Эксперианда Л.П. – Харьков: “ИСМА”, 2010. – 252 с.

ISBN 966-02-2555-5 (серия)

ISBN 978-966-02-6079-5

В монографии обобщены результаты исследований автора и его учеников из Отдела аналитической химии НТК “Институт монокристаллов” НАН Украины в области анализа функциональных материалов (ФМ) и объектов окружающей среды. Первая часть книги посвящена таким нетрадиционным приемам, как низкотемпературное кристаллизационное концентрирование примесей из водных растворов, примененное для решения нетривиальных аналитических задач, и изготовление новых квазитвердых излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа жидких сред. Во второй части внимание уделено разработке нестандартных систем измерения аналитического сигнала в тест-анализе, а также модернизации аналитического оборудования для его использования в полевых условиях, предложены оригинальные приемы акваметрии, позволяющие расширить круг анализируемых объектов и повысить чувствительность определения воды в ФМ. Описывается применение статистического критерия при обработке результатов анализа, ранее не применявшегося в аналитической практике, вместо некорректного использования известных критериев. Заключительный раздел книги посвящен рассмотрению метрологических аспектов аналитической химии и правил округления измеряемых величин с учетом их погрешностей.

Книга предназначена для химиков-аналитиков, работающих в научно-исследовательских и заводских лабораториях и ВУЗах, а также для преподавателей и студентов химических специальностей.

Табл.: 52, ил.: 75, Библиогр.: 494 назв.

Рецензенты: д.х.н Антонович В.П., д.х.н. Алемасова А.С., д.х.н. Холин Ю.В.

Главный редактор серии
академик НАН Украины Гринев Б.В.

Отв. секретарь кан.физ.-мат. наук Щербина Е.В.

ISBN 966-02-2555-5 (серия)
ISBN 978-966-02-6079-5

© Эксперианда Л.П., 2010
© ИСМА 2010

Об Авторе

Людмила Петровна Экспериандова, старший научный сотрудник, кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела аналитической химии функциональных материалов и объектов окружающей среды им. А.Б.Бланка ГНУ “НТК “Институт монокристаллов” Национальной АН Украины”,член Научного совета по аналитической химии Национальной АН Украины, член зарубежного отделения Научного совета по аналитической химии Российской Академии Наук.

Содержание

Предисловие 7

Часть I

Низкотемпературное кристаллизационное концентрирование и рентгеновская спектрометрия в аналитическом контроле производства функциональных материалов и сточных вод их производства

Глава 1. Возможности аналитического кристаллизационного концентрирования примесей из неорганических веществ и водных растворов 11

1.1. Общие закономерности кристаллизационного концентрирования примесей 12

1.2.Виды низкотемпературного кристаллизационного концентрирования 16

1.3. Анализ и глубокая очистка сырья для функциональных материалов 18

Литература 25

Глава 2. Кристаллизационное концентрирование примесей из сточных вод производства ФМ и природной воды 30

2.1. Способы и условия кристаллизации неорганических водных растворов 31

2.2. Кристаллизация чистой воды и разбавленных растворов 33

2.2.1. Кинетика ННК 34

2.2.2. Особенности кристаллизации 36

2.2.3. Поведение микропримесей в присутствии макрокомпонентов 40

2.2.4. Зависимость k_L от степени кристаллизации 42

2.2.5. Влияние других факторов на ННК воды 44

2.3. Кристаллизация водных растворов со средней концентрацией примесей 45

2.4. Определение общей минерализации природной воды 51

2.4.1. Кристаллизационное определение общей минерализации воды 52

2.4.2. Кристаллизационная экспресс-оценка анионного состава воды ... 56
2.4.3. Кондуктометрическое определение общей минерализации воды ... 61
2.5. Одновременное концентрирование и разделение микроэлементов в природной воде ... 65
Литература ... 69

Глава 3. Особенности рентгенофлуоресцентного анализа растворов функциональных материалов и сточных вод их производства ... 73

3.1. Методы определения микроэлементов в водных средах ... 73
3.2. Пробоподготовка в рентгенофлуоресцентном анализе растворов ... 74
3.3. Сочетание методов концентрирования с рентгенофлуоресцентным анализом воды. Квазитвердые излучатели ... 77
3.3.1. Гелеобразные излучатели ... 79
3.3.2. Стекловидные излучатели на основе сахарозы ... 90
3.3.3. Тонкопленочные излучатели ... 95
3.3.4. Излучатели из сорбатов ... 102
3.4. Рентгенофлуоресцентный анализ в режиме скользящего отражения ... 107
Литература ... 115

Глава 4. Рентгенофлуоресцентный анализ с предварительным кристаллизационным концентрированием примесей (Аналитическое применение) ... 124

Часть II

Миниатюризация анализа и его проведение в полевых условиях. Акваметрия функциональных материалов. Химическая метрология

Глава 5. Тест-анализ ... 134

5.1. Условия определения перхлоратов ... 135
5.1.1. Определение малых содержаний перхлоратов ... 136
5.1.2. Ряд Фибоначчи в тест-анализе. Граница зрительного восприятия ... 141
5.2. Удаление гуматов и АПАВ перед анализом природной воды. Очистка от перхлоратов ... 147

Литература 153

Глава 6. Ультразвуковая пробоподготовка 157
Литература 164

Глава 7. Миниатюризация и модернизация используемого
в анализе оборудования 168

7.1 Анализ проб малого объема или малой массы. 168
7.2. Миниатюрные фотометры для тест-анализа 172
Литература 177

Глава 8. Акваметрия функциональных материалов 179

8.1. Методы, не требующие градуировки 180
8.1.1. Титриметрия 180
8.1.2. Газометрия 187
8.1.3. Газовая хроматография 191
8.2. Альтернативные методы определения воды 197
8.2.1. Диэлькометрия 198
8.2.2. Спектрофотометрия 204
8.3. Акваметрия в материаловедении 209
Литература 216

Глава 9. Основные приемы статистической обработки результатов 223

9.1.Оценка случайных погрешностей. Доверительный интервал 224
9.2.Оценка систематических погрешностей. Сравнение средних 229
9.2.1. Традиционные критерии (Стьюдента и Дункана) 229
9.2.2. Применение критерия Пагуровой в химическом анализе 232
9.3. Оценка пределов обнаружения и определения 234
9.3.1. Предел обнаружения 235
9.3.2. Предел определения 238
9.4 Правила округления 246
9.4.1. Общепринятые правила округления
результатов измерений 246
9.4.2. Специфические правила округления.
Правило “тройки” 247
Литература 249

Иногда нужно лишь незначительно изменить угол зрения, чтобы увидеть знакомое в абсолютно ином свете

Дэн Браун "Утраченный символ"

Предисловие

Аналитическая химия функциональных материалов (ФМ) располагает целым рядом методов анализа, пригодных для определения химического состава различных ФМ[1]. Одним из важных условий для создания качественных ФМ является обеспечение строгого контроля содержания примесей в исходном сырье, в самих ФМ и на разных этапах их производства. Чтобы подобный контроль был эффективным, необходимо иметь методики анализа, которые позволяют определять примеси на довольно низком уровне их содержания; для большинства ФМ массовые доли лимитирующих примесей должны быть не выше 10^{-5}–10^{-7}%. Для этого необходимо, чтобы применение высокочувствительных методик обеспечивало получение достоверных результатов анализа, поэтому последние должны характеризоваться высокой точностью. Поэтому зачастую приходится прибегать к созданию новых приемов анализа и реализации нетрадиционных аналитических решений.

Попутно с решением задачи контроля качества ФМ неизбежно возникает другая важная задача: контроль качества окружающей среды в районах производства ФМ, в частности, технологических и сточных вод промышленных предприятий, а также поверхностной и подземной природной воды. Особого внимания требует проверка качества питьевой воды в больших городах, поскольку в нее с высокой вероятностью могут попадать техногенные токсичные соединения.

К высокоточным методам, которые, к тому же, легко поддаются автоматизации и пригодны для многоэлементного анализа, можно

---

[1] Под функциональными материалами подразумеваются "интеллектуальные материалы", способные быстро и необратимо изменять свои характеристики под влиянием внешних воздействий. К ним относятся "полупроводники, диэлектрики, сверхпроводники, … среды, являющиеся основой электронной, лазерной, сцинтилляционной, информационной, медицинской и других новейших отраслей современной техники". Термин, предложенный академиком НАН Украины В.П. Семиноженко, сформулирован в журнале Functional materials, 1994, **1**, N1, P. 1

отнести широко использующийся в аналитической практике физический метод атомной спектроскопии – рентгенофлуоресцентный анализ. Этот метод отличается универсальностью, отсутствием реагентов и экспрессностью. Однако, обладая явными достоинствами, он имеет большой недостаток – невысокую чувствительность. Для преодоления этого недостатка перед анализом проводят концентрирование примесей. Кроме широко известных физико-химических методов аналитического концентрирования заслуживает внимания кристаллизационное концентрирование. Этот способ так же, как и рентгенофлуоресцентный анализ, универсален к примесям различной природы, не требует использования дополнительных реагентов и поддается автоматизации, а низкотемпературный его вариант, кроме того, имеет свои уникальные особенности. В последнем случае, если анализируемое вещество является твердым ФМ, перед стадией концентрирования его переводят в раствор. Понятно, что сочетание указанных способов пробоподготовки и анализа является благоприятным для получения точных и правильных результатов.

Не последнее место следует отвести полуколичественному тест-анализу, выполняемому в полевых условиях и занимающему свою нишу при мониторинге окружающей среды. Отдельно от других остро стоит проблема определения воды в ФМ и сырье для его получения, в значительной степени влияющей на их полезные свойства. И, наконец, вершиной совершенства всех аналитических методик является метрологически подкрепленная высокая достоверность получаемых результатов, поэтому крайне важна грамотная статистическая обработка данных.

В настоящей монографии обобщены результаты многолетних исследований группы ученых, возглавляемых автором, в области нестандартных решений применительно к перечисленным выше методам. К нетрадиционным приемам, используемым в анализе ФМ и водных объектов, можно отнести разработанные автором с сотрудниками способы пробоподготовки, такие, как низкотемпературное кристаллизационное концентрирование примесей из водных растворов и изготовление квазитвердых излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа, создание нетривиальных систем измерения аналитического сигнала в тест-анализе, оригинальные приемы повышения чувствительности в акваметрии, использование статистического критерия при обработке результатов анализа, ранее не применявшегося в ана-

литической практике, вместо некорректного применения известных критериев. Следует заметить, что при рассмотрении метрологических аспектов автор старался следовать опыту школ профессора Н.П. Комаря и профессора А.Б. Бланка.

Книга состоит из двух частей. Первая посвящена низкотемпературному кристаллизационному концентрированию и рентгеновской спектрометрии в аналитическом контроле ФМ природных источных вод. Вторая часть содержит результаты исследований в области тест-анализа, акваметрии, а также некоторые рассуждения по поводу статистической обработки экспериментальных данных. Автор выражает глубокую признательность своим бывшим аспирантам, ныне кандидатам химических наук: И.И. Фокиной и И.Б.-Х. Щербакову за исследования в области низкотемпературного кристаллизационного концентрирования (Раздел 2), Я.Н. Макаровской, И.И. Фокиной и И.Б.-Х. Щербакову – в области пробоподготовки к рентгенофлуоресцентному анализу жидких проб (Разделы 3, 4, 6), С.В. Химченко – в области визуального и инструментального тест-анализа (Разделы 5, 7), Т.А. Бланк – в области акваметрии (Раздел 8). Особую признательность автор выражает своим ученикам Т.А. Бланк и С.В. Химченко за активное обсуждение материала, посвященного химической метрологии (Раздел 9). Отдельно следует отметить неоценимую помощь в подготовке и компьютерной обработке результатов во время исследований и в процессе написания этой книги, которую оказывал ведущий инженер А.И. Федоров.

Автор бесконечно благодарен своему Учителю – Заслуженному деятелю науки и техники Украины, профессору, доктору химических наук А.Б. Бланку, у которого научился азам практической аналитической химии и с помощью которого усовершенствовал свои профессиональные навыки.

Своим выходом в свет книга также обязана ведущим специалистам Украины (докторам химических наук, профессорам В.П. Антоновичу, А.С. Алемасовой, Ю.В. Холину, Н.О. Мчедлову-Петросяну) и России (академику РАН Ю.А. Золотову и почетному доктору Белградского и Канзасского университетов, д.х.н., проф. Я.И. Коренману) за то, что они нашли возможность ознакомиться с рукописью и прислали свои положительные отзывы.

ЧАСТЬ I

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ПРОИЗВОДСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СТОЧНЫХ ВОД ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Глава 1
Возможности аналитического кристаллизационного концентрирования примесей из неорганических веществ и водных растворов

Как уже отмечалось в Предисловии, для успешного контроля ФМ необходимы методики анализа, отличающиеся высокими чувствительностью и точностью. С этой проблемой можно справиться, если определяемые примеси, содержащиеся в анализируемых объектах, предварительно концентрировать. В монографии [1] А.Б. Бланком показана перспективность использования метода направленной кристаллизации для аналитического концентрирования примесей из ФМ. В основе этого метода лежит оттеснение примесей движущимся фронтом кристаллизации, приводящее к их перераспределению между кристаллической и жидкой фазами.

Известно, что существуют комбинированные и гибридные методы анализа. Критерием для такой классификации является вероятность формирования аналитического сигнала одновременно с процессом пробоподготовки [2]. Если целью пробоподготовки является концентрирование примесей, то в первом случае операция концентрирования и анализ концентрата разделены во времени и пространстве, а во втором они составляют неразрывное целое. В комбинированных методах для концентрирования чаще всего применяют сорбцию, которая может осуществляться в статическом [3, 4] или динамическом режимах [5, 6], жидкофазную экстракцию в делительной воронке [7, 8] или в специальных устройствах [9, 10], твердофазную экстракцию, когда проба пропускается через слой носителя, на который нанесен экстрагент [11–13], осаждение и соосаждение, характеризующиеся высокими коэффициентами

обогащения [14–23]. Реже применяются методы флотации [24–29], испарения основы [30, 31] или примеси (например, в виде летучих гидридов) [32–34], фильтрация [35–38]. К гибридным методам, используемым в анализе, относят инверсионную вольтамперометрию, хроматографию, капиллярный элекрофорез [2].

При выборе метода концентрирования учитывают, прежде всего, эффективность выделения примесей, характеризующуюся коэффициентом концентрирования (показывает, как изменилась концентрация микрокомпонента в концентрате по сравнению с исходной пробой) и коэффициентом распределения (представляет собой соотношение концентраций примеси на границе раздела фаз). Кроме того, важное значение имеют воспроизводимость выполнения операции обогащения (постоянство отношения массы исходной пробы к массе концентрата), простота и безопасность, экономичность, возможность автоматизации. Именно кристаллизационное концентрирование оптимальным образом соответствует перечисленным качествам.

При использовании процесса направленной кристаллизации для концентрирования примесей концентратом служит “грязная” часть слитка, которая обычно отбрасывается технологами, выращивающими искусственные монокристаллы. Как правило, она кристаллизуется последней, т. к. в подавляющем большинстве случаев коэффициенты распределения примесей между твердой и жидкой фазами меньше единицы (примесь понижает температуру плавления). Поскольку анализ концентрата производится после окончания процесса кристаллизации, такое концентрирование можно отнести к комбинированным методам. Но в некоторых случаях, например, при способе определения общей минерализации сточной или природной воды, включающем кристаллизационное концентрирование (см. раздел 2.4), метод является гибридным.

Понятно, что знание закономерностей поведения примесей и основы при направленной кристаллизации необходимо для корректной разработки методик анализа ФМ, сырья и сточных вод производства ФМ.

1.1. Общие закономерности кристаллизационного концентрирования примесей

Для осуществления направленной кристаллизации, в отличие от массовой, при которой рост каждого кристалла происходит в ра-

диальном направлении из спонтанно зарождающегося множества затравок, необходим направленный теплоотвод. Как правило, отвод тепла (охлаждение) осуществляется в направлении, нормальном к фронту кристаллизации (под углом 90 градусов), например, при вертикальной направленной кристаллизации в трубчатом контейнере от одной единственной затравки [39]. Поэтому под термином “направленная кристаллизация” всегда подразумевается “нормальная направленная кристаллизация”. Для практического ее использования такая кристаллизация должна быть управляемой, т. е. в процессе затвердевания скорость кристаллизации должна задаваться внешними условиями.

В кристаллизуемой системе всегда присутствуют две фазы – твердая и жидкая. В качестве последней может выступать расплав или водный раствор анализируемой соли. В первом случае говорят о высокотемпературной направленной кристаллизации (ВНК), во втором – о низкотемпературной (ННК), при которой твердой фазой является лед[1]. Но в обоих случаях основные количественные соотношения остаются неизменными.

Распределение примеси в процессе ВНК (при нормальных условиях) или зонной плавки вещества рассмотрено в известной монографии Пфанна [40], а также в работах Киргинцева [39, 41], Вигдоровича и Курдюмова [42, 43], Басистова [44]. В монографии [1] описано аппаратурное оформление ВНК, а также изучены закономерности и интересные особенности ВНК в поле центробежных сил, изученные Н.И.Шевцовым в аналитическом отделе НТК “Институт монокристаллов”, который много лет возглавлял А.Б. Бланк.

Поведение компонентов при кристаллизации описывается коэффициентом распределения, равным отношению концентраций микрокомпонента в твердой и жидкой фазах. Коэффициент распределения, рассчитываемый из равновесных концентраций на границе соприкосновения твердой и жидкой фаз, называется равновесным (k_0), его экспериментальная оценка требует специального соблюдения равновесных условий, но его можно найти

[1] В иностранной литературе термину “направленная кристаллизация” соответствует термин “unidirectional freezing”. Кристаллизацию водных растворов называют “freezing”, т. е. “вымораживание” или “замораживание”, а сам процесс кристаллизационного концентрирования называют “freeze concentration” или “freezing concentration”, иногда “freeze crystallization”

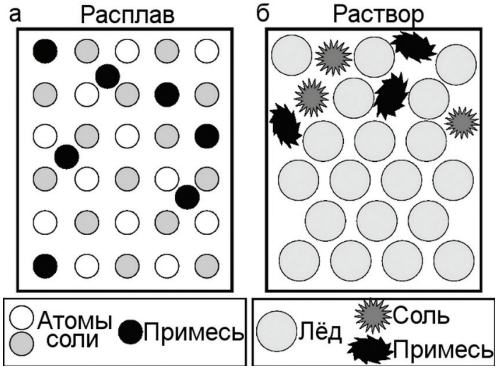

Рис. 1.1. Схема распределения микро- и макрокомпонентов при направленной кристаллизации солевого расплава (а) и ННК водно-солевого раствора эвтектического состава (б)

и из диаграммы фазового состояния. Если соотношение радиусов основных и примесных атомов в расплаве, в соответствии с законом изоморфизма, не превышает 10–15 %, то может реализоваться механизм замещения (т. е. атомы примеси замещают собой атомы “хозяина” в его кристаллической решетке, такой механизм характерен для примесей-гомологов); если радиус атома примеси таков, что он может поместиться в междоузлиях кристаллической решетки, реализуется механизм внедрения (рис. 1.1а). В обоих случаях равновесные коэффициенты распределения примесей между твердой и жидкой фазами больше нуля, но, поскольку радиусы атомов разных элементов отличаются друг от друга, каждый элемент характеризуется своим k_0.

Для описания реального процесса, который, как правило, отличается от равновесного, Бартоном, Примом и Слихтером введен эффективный коэффициент распределения $k_{эф}$, который всегда больше равновесного, зависит от толщины диффузионного слоя на границе раздела фаз, коэффициентов диффузии, скорости кристаллизации и связан с главными параметрами процесса основным уравнением направленной кристаллизации Релея-Пфанна [1, 40]:

$$C = k_{эф} \cdot C_0 \cdot (1 - g)^{k_{эф} - 1} \qquad (1.1)$$

где C – содержание примеси в кристалле на границе раздела фаз; C_0 – концентрация примеси в исходном расплаве; g – массовая доля закристаллизовавшегося слитка (степень кристаллизации).

Уравнение (1.1) выполняется только при условии неизменности $k_{эф}$ на протяжении всего слитка. Но поскольку примесь, как правило, оттесняется фронтом кристаллизации, ее содержание в жидкой фазе увеличивается и коэффициент распределения неизбежно изменяется. Из уравнения (1.1) видно, что коэффициент распределения является функцией g, поэтому указанное уравнение не может использоваться для описания сегрегации примеси при направленной кристаллизации, а $k_{эф}$ не годится для оценки эффективности концентрирования и сравнения условий проведения процесса. Для этой цели А.Б. Бланк [1, 45] модифицировал известное уравнение Релея-Пфанна и предложил взамен эффективного ввести характеристический коэффициент распределения (k_L), который связывает исходную концентрацию растворенного компонента с его средней концентрацией в жидкой части после кристаллизации доли образца g (1.2):

$$C_L = C_0 \left(1 - g\right)^{k_L - 1} \tag{1.2}$$

где C_L – концентрация примеси в жидкой фазе; после замены $g = 1 - m/G$ в уравнении 1.2 и его решения относительно k_L получается (1.3):

$$k_L = 1 - \frac{\lg\left(C_K / C_0\right)}{\lg\left(G/m\right)} \tag{1.3}$$

где $C_K = C_L$ – концентрация примеси в жидкой фазе, являющейся концентратом этих примесей; G – масса образца, подвергаемого кристаллизации; m – масса концентрата.

Приведенные соотношения имеют большое значение для их применения на практике. Так, если известна начальная концентрация примеси, то уравнение (1.3) применимо для нахождения значения k_L, отвечающего определенной доле закристаллизовавшегося слитка (1–g). А проведение процесса кристаллизации при одних и тех же условиях с известными значениями k_L и g дает возможность решать обратную, важную для аналитиков, задачу: по концентрации примеси в концентрате находить концентрацию определяемого компонента в исходном образце после преобразования уравнения (1.3) в (1.4):

$$C_0 = \frac{C_K}{\left(G/m\right)^{k_L - 1}} \tag{1.4}$$

Особую ценность для аналитического концентрирования имеет возможность с помощью k_L по уравнению 1.4 рассчитывать C_0 в случае нередко встречающегося на практике частичного концентрирования, когда в конечной части слитка, отделяемой для анализа – концентрате, содержится только часть присутствующей в образце примеси; этого нельзя сделать при использовании $k_{эф}$.

1.2. Виды низкотемпературного кристаллизационного концентрирования

Наряду с ВНК для аналитических целей вполне пригодна необсуждаемая здесь ННК кристаллогидратов [1], температура кристаллизации которых намного ниже, чем при ВНК, и составляет всего около 100°С. Использование невысокой температуры в ряде случаев делает процесс направленной кристаллизации более консервативным, замедляя протекание нежелательных химических реакций. Но, к сожалению, неорганических солей, образующих термически стойкие кристаллогидраты, немного, и этот вид ННК не получил дальнейшего развития.

Среди вариантов ННК концентрирования особое место занимает направленная кристаллизация водно-солевых растворов (ВСЭ). Поскольку при анализе ФМ их, как правило, переводят в раствор, а технологические отходы могут оказаться в сточных водах, представляет интерес рассмотреть особенности ННК водно-солевых растворов с точки зрения возможности аналитического концентрирования в них примесей. Как уже было сказано, в случае, если кристаллизуемое вещество – соль, растворенная в воде, то при направленной кристаллизации происходит перераспределение (сегрегация) примеси между льдом и маточным раствором; процесс протекает при температуре ниже 0°С. Во время такой ННК примеси, присутствующие в исходном сырье, оттесняются движущимся фронтом кристаллизации в конечную незакристаллизовавшуюся часть слитка (т. к. для водных растворов коэффициенты распределения меньше 1) и там накапливаются; эта часть слитка служит аналитическим концентратом. Последнюю – верхнюю часть полученного слитка – отделяют, добавив к ней отмеренный объем горячей воды, взвешивают, учитывая массу прибавленной воды, и оставляют для анализа [1, 46, 47]. Перед анализом взвешенный концентрат переводят в подходящую мерную колбу. При этом, если

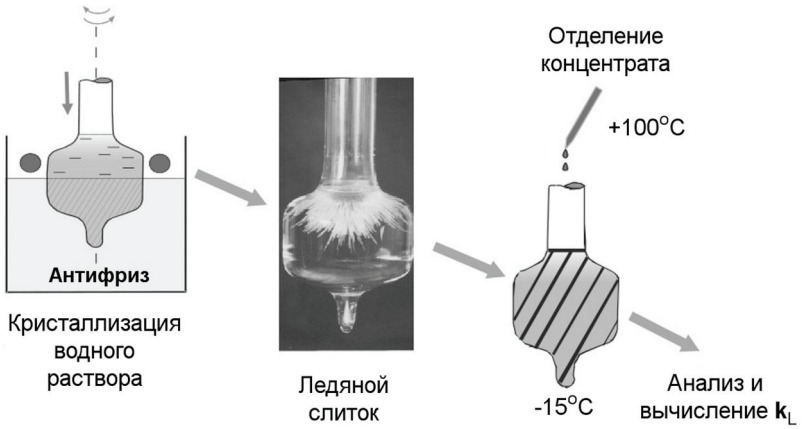

Рис. 1.2. Схематическое изображение стадий процесса низкотемпературного кристаллизационного концентрирования примесей из водных растворов

метод анализа рассчитан на пробы малого объема (например, РФА, ААС), используют специально изготовленные колбы вместимостью 2, 2.5 или 5 мл (см. раздел 7). Схема процесса ННК и лабораторная установка для ее реализации при концентрировании примесей из водно-солевых растворов приведены в монографиях А.Б. Бланка [1, 45], а последовательность стадий концентрирования показана на рис. 1.2. В той же монографии приведены полученные ранее результаты исследований автора настоящей книги по ННК ВСЭ [48], которые при изложении данного материала подробно рассматриваться не будут. Следует только вкратце отметить, что такая кристаллизация оказалась совершенно уникальной. Интересной ее особенностью является тот факт, что примеси самой разной природы в одинаковых условиях (скорость кристаллизации и природа соли-основы) имеют близкие характеристические коэффициенты распределения. Так, неорганические примеси (анионы, а также катионы щелочных, щелочно-земельных, тяжелых металлов и их комплексы), органические примеси, частицы гетерофазных систем (эмульсий, суспензий) с одинаковой степенью оттесняются фронтом кристаллизации в концентрат, т. е. происходит групповое концентрирование. Кроме того, поскольку ионы в растворе окружены каждый своей гидратной оболочкой, то даже в равновесных условиях (при бесконечно малой скорости кристаллизации), примеси физически не могут войти в кристаллическую решетку соли или льда,

и, в отличие от ВНК, равновесные коэффициенты распределения равны нулю. При конечной же скорости кристаллизации примеси вынуждены в виде включений маточного раствора механически захватываться растущими в неравновесных условиях дендритами, возникающими в результате концентрационного переохлаждения (см. рис. 1.1б). На степень такого захвата влияют размеры кристаллитов эвтектики, размер которых зависит от природы соли-основы.

Следует особо подчеркнуть, что отличительной важной особенностью ННК является возможность ее проведения при минусовой температуре, при которой исключается либо существенно затрудняется химическое превращение кристаллизуемых компонентов или их взаимодействие с материалом контейнера. Этот факт, а также отсутствие необходимости введения дополнительных реагентов для проведения концентрирования обеспечивает низкий уровень общего фона, без которого бессмысленно обсуждать вопрос о высокой точности последующего анализа концентрата.

При анализе технологических растворов и сточных вод производства ФМ, к сожалению, приходится иметь дело с водными растворами солей, имеющих переменную концентрацию – от слабоминерализованных вод до вод с высокой степенью минерализации. Подробно результаты исследования особенностей ННК таких водно-солевых растворов будут рассмотрены дальше (Раздел 2).

1.3. Анализ и глубокая очистка сырья для функциональных материалов

Известно, что химические дефекты в монокристаллах, связанные с присутствием в них посторонних примесей, могут отрицательно влиять на полезные свойства ФМ, изготовленных из этих монокристаллов. Такие примеси, в частности, могут ухудшать радиационную стойкость монокристаллов CsI, одного из наиболее востребованных материалов, используемых для создания сцинтилляционных детекторов, регистрирующих ионизирующие излучения (альфа-, бета-, гамма-, рентгеновское) и частицы высоких энергий [49–51]. Поэтому аналитический контроль исходного сырья и его глубокая очистка относятся к важным задачам технологии производства искусственных монокристаллов.

Поскольку во время направленной кристаллизации, когда коэффициенты распределения меньше 1, в результате сегрегации

примесей они оттесняются фронтом кристаллизации в конечную часть получаемого слитка [52], этот процесс может быть использован с двоякой целью – как для концентрирования примесей, так и для очистки основного компонента.

Анализ. Как отмечалось в предисловии, аналитическую задачу редко удается решить без предварительного концентрирования определяемых примесей. Для кристаллизационного концентрирования примесей из водорастворимых солей наиболее приемлема ННК ВСЭ растворов, координаты которых соответствуют эвтектикам лед–соль, т. к. такие растворы отличаются довольно высокими концентрациями содержащихся в них солей. В эвтектических системах водно-солевой раствор выступает в роли индивидуального макрокомпонента и затвердевает как одно целое, при этом маточный раствор выполняет функцию расплава. Координаты ВСЭ на основе CsI наиболее удобны для ее использования в качестве объекта ННК ($C_{эвт}$=27.5 мас.%, $t^{\circ}_{эвт}$=–4°C) [53].

Как уже отмечалось в разделе 1.2, главными достоинствами этого варианта кристаллизационного концентрирования являются его универсальность по отношению к примесям различной природы и близость характеристических коэффициентов распределения для всех примесей в одной и той же матрице (табл. 1.1). Серьезным преимуществом ННК ВСЭ для анализа является низкий уровень общего фона (благодаря протеканию ННК при пониженной температуре, препятствующей взаимодействию материала контейнера с анализируемым веществом), с которым связаны систематические и случайные погрешности. Немаловажна также возможность автоматизации процесса и возвращения в производство вещества, остающегося (и при этом дополнительно очищенного) после отделения аналитического концентрата.

Специальными опытами было установлено [47], что в случае ННК раствора CsI оптимальная рабочая температура должна быть на 9 градусов ниже эвтектической и составлять –13°C. Такое переохлаждение необходимо для создания максимально возможного в данной системе градиента температур на фронте кристаллизации и для облегчения получения затравки перед началом ННК. Сделанная оценка динамического числа Рейнольдса (Re), реализуемого в лабораторной установке, показала, что оно достаточно большое ($Re=5\cdot10^3$), но меньше $Re\sim10^5-10^6$, характерного для турбулент-

Таблица 1.1[1]. Характеристические коэффициенты распределения разных примесей при ННК ВСЭ на основе CsI, скорость кристаллизации $f = 7$ мм/ч

Примесь ($2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ мас.%)	k_L ($g = 0.95$)	Примесь ($2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ мас.%)	k_L ($g = 0.95$)
Li (I)	0.04 ± 0.01	сумма тяжелых металлов	0.04 ± 0.02
Na (I)	0.10 ± 0.03	F^-	0.07 ± 0.01
K (I)	0.10 ± 0.01	Cl^-	0.06 ± 0.02
Rb (I)	0.03 ± 0.02	SO_4^{2-}	0.10 ± 0.03
Cu (I,II)	0.09 ± 0.02	CrO_4^-	0.07 ± 0.01
Fe (III)	0.06 ± 0.01	CO_3^{2-}	0.07 ± 0.02
U (VI)	0.10 ± 0.01	арсеназо I	0.05 ± 0.01
Th (IV)	0.08 ± 0.03	C, C (органич.)	0.04 ± 0.02

[1] Значения k_L и их доверительные интервалы оценены из числа опытов $n = 3$ или 6 при доверительной вероятности 0.8; g – доля закристаллизовавшегося слитка

ного потока, нарушающего устойчивость фронта кристаллизации. Поэтому предложенный режим реверсивного вращения обеспечивает интенсивное ламинарное течение жидкости в контейнере и исключает появление в жидкости замкнутых потоков [54]. Следовательно, выбранный режим способствует наилучшему перемешиванию исследуемого раствора в контейнере, а значит, и уменьшению толщины диффузионного слоя.

В ходе изучения закономерностей аналитического концентрирования примесей было установлено [47, 55], что ННК ВСЭ имеет свои особенности. В частности, как отмечалось в разделе 1.2, было показано, что микропримесь, всегда окруженная гидратной оболочкой, не может войти в кристаллическую решетку льда или соли-макрокомпонента, а в виде маточного раствора механически захватывается твердой фазой, локализуясь между кристаллитами эвтектики, дендритами и структурными макродефектами. Поэтому характеристические коэффициенты k_L [1] для разных примесей в одной и той же матрице имеют близкие значения, которые определяются лишь

условиями кристаллизации (в частности, скоростью перемещения контейнера) и природой соли-макрокомпонента. Естественно, что с уменьшением скорости кристаллизации дендритный рост, благодаря уменьшению концентрационного переохлаждения, затрудняется, структура эвтектики становится более упорядоченной и значения k_L уменьшаются. На основании результатов исследования более 30 солей было установлено, что значения k_L для примесей закономерно возрастают при переходе от эвтектик, образованных солями с мелкокристаллической структурой к эвтектикам на основе солей с крупнокристаллической структурой [55, 56]. Так, например, для микропримеси арсеназо I при ННК водно-солевых эвтектик на основе CsI, $NaIO_3$, KBr, KCl, $NaCl$, $LiNO_3$, KH_2PO_4, $NaNO_3$, NH_4Cl и NaH_2PO_4, расположенных здесь в порядке возрастания размера их кристаллитов, k_L тоже возрастают и составляют 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 и 0.9, соответственно. На практике важно, что даже при умеренной скорости ($f \approx 10$ мм/ч) ННК ВСЭ на основе CsI, имеющего мелкокристаллическую структуру, k_L микропримесей имеет довольно малые значения (табл. 1.1). Это дает возможность производить эффективное групповое концентрирование.

В число микропримесей, содержание которых полезно контролировать в сырье CsI, входят кислородсодержащие примеси SO_4^{2-}, CrO_4^-, элементный и органический углерод, изоморфные примеси Cl^-, $Li(I)$, $Rb(I)$, гетеровалентные катионы $Cu(I,II)$, $Fe(III)$, $U(VI)$, $Th(IV)$. Их негативное действие [1, 57, 58] заключается в следующем. Все кислородсодержащие примеси имеют полосы поглощения в инфракрасной части спектра и их присутствие отрицательно влияет на оптическую прозрачность получаемых кристаллов. Имеющиеся в сырье органические примеси при выращивании монокристаллов из расплава в инертной атмосфере или вакууме подвергаются пиролизу, образуя включения углерода, которые служат рассеивающими центрами. Изоморфные примеси замещают ионы основы в узлах кристаллической решетки, что приводит к возникновению вредных структурных дефектов. Еще большее искажение кристаллической решетки возникает в результате захвата растущим монокристаллом гетеровалентных катионных и анионных примесей. Радиоактивные элементы уран и торий увеличивают собственный фон излучения монокристаллов на основе CsI, выступающих в роли сцинтилляторов.

Таблица 1.2. Параметры методик анализа CsI после кристаллизационного концентрирования микропримесей ($g = 0.98$)

Примесь	Скорость, мм/ч	k_L	Метод анализа концентрата[1)]	Повышение чувствительности прямой методики (кратность)	Предел определения[2)] для методики с концентрированием, мас.%
Li (I)	8	0.08	ФП	100	$3 \cdot 10^{-6}$
Rb (I)	8	0.06	ФП	100	$3 \cdot 10^{-6}$
Cl^-	7	0.06	ФТ	100	$2 \cdot 10^{-6}$
Cu (I,II)	7	0.09	СФ	60	$2 \cdot 10^{-6}$
Fe (III)	7	0.03	СФ	90	$1 \cdot 10^{-6}$
U (VI)	12	0.10	СФ	120	$5 \cdot 10^{-7}$
Th (IV)	12	0.08	СФ	120	$5 \cdot 10^{-7}$
C (орг.)	12	0.04	П	100	$2 \cdot 10^{-5}$
SO_4^{2-}	8	0.10	ФТ	100	$5 \cdot 10^{-6}$
CrO_4^-	12	0.07	СФ	100	$2 \cdot 10^{-6}$

1) ФП – фотометрия пламени, ФТ – фототурбидиметрия, СФ – спектрофотометрия, П – потенциометрия

2) За предел определения принимали концентрацию примеси, определяемую с относительной погрешностью $s_r = 0.3$

В табл. 1.2 приведены характеристики методик определения некоторых примесей с предварительным кристаллизационным концентрированием и условия его проведения. Некоторое различие значений k_L для одних и тех же примесей, приведенных в табл. 1.1 и 1.2, объясняется их оценкой для разных g и f.

При проведении ННК ВСЭ с целью аналитического концентрирования после окончания процесса (полного затвердевания анализируемого раствора) с помощью горячей воды отделяют концентрат примесей, образовавшийся расплав (раствор) взвешивают и анализируют. Результат анализа, используя заранее полученную в модельных опытах оценку k_L, рассчитывают из модифицированного уравнения Релея-Пфанна (1.4) [1].

Очистка сырья. Поскольку одним “полюсом” системы, кристаллизуемой с помощью ННК, является концентрирование примесей, а другим, противоположным ему, – очистка анализируемого материала, среди способов, пригодных для очистки неорганических солей, заслуживает внимания все та же низкотемпературная ННК ВСЭ, которая отличается отмеченными выше ее несомненными достоинствами [59].

Показано [47,60], что для глубокой очистки CsI (если принять $k_L = 0.05$ и учесть, что фронт кристаллизации имеет вогнутую форму) процесс кристаллизации эвтектики на основе этой соли следует остановить, когда доля закристаллизовавшегося слитка $g = 0.5$. Именно при таких условиях была достигнута 250-кратная очистка CsI осч 17-2, используемого в качестве сырья, в частности, от такого трудно удаляемого другими методами гомолога, как Rb(I) (его концентрация в сырье уменьшилась с $5 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ мас.%). Такой вывод подтверждается непосредственными визуальными наблюдениями за характером ННК водных растворов CsI разных концентраций. На рис. 1.3 показан внешний вид закристаллизованной эвтектики на основе CsI и внешний вид ледяного слитка, получаемого из чистой воды с добавлением CsI в концентрации, гораздо меньшей, чем $C_{эвт}$, и содержащей удобную для визуализации модельную микропримесь (краситель арсеназо I), для которой $k_L = 0.05$. Из фотографии на рис. 1.3б видно, что фронт кристаллизации во время ННК имел вогнутую форму. Следует заметить, что

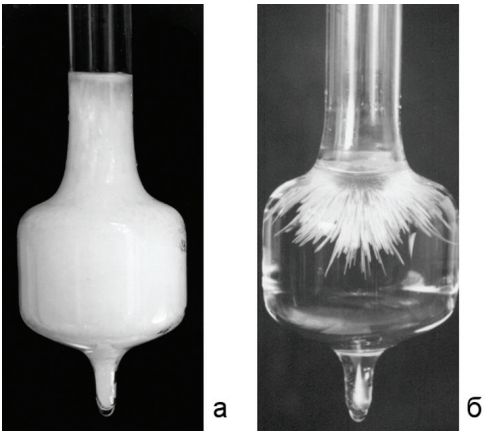

Рис. 1.3. Фотографии контейнера с ледяным слитком, полученным ННК ВСЭ на основе CsI (а) и чистой воды с небольшими добавками соли и красителя (б), $f = 11$ мм/ч

во время ННК ВСЭ оператором визуально тоже наблюдалась вогнутая форма фронта кристаллизации, но, в отличие от ННК чистой или водопроводной воды (см. рис. 2.2 из раздела 2.2.1), ее “следы” в случае ННК ВСЭ не видны из-за непрозрачности получаемого слитка (рис. 1.3а). Из рис. 1.3б также видно, что при $g < 0.5$ еще не происходит образование дендритов, и это является подтверждением указанного выше ограничения ($g = 0.5$), необходимого для глубокой очистки CsI. Если же достаточно уменьшить содержание рубидия лишь в 100 раз, кристаллизацию эвтектики можно завершить намного позже – при $g = 0.8$; на фотографии этому соответствует темная зона с модельной примесью в верхней части ледяного слитка.

ННК ВСЭ с целью очистки осуществляется так же, как и при аналитическом концентрировании примесей. На практике ННК проводят до заданного значения g, затем процесс останавливают, “грязный” раствор над ледяным слитком сливают (или анализируют), а оставшуюся чистую часть оставляют для расплавления и дальнейшего использования.

Таким образом, из результатов исследования видно, что низкотемпературная направленная кристаллизация водно-солевой эвтектики на основе иодида цезия может быть использована одновременно как при аналитическом контроля качества сырья для монокристаллов на его основе (групповое концентрирование примесей), так и для его глубокой очистки (на ~ 2 порядка) от всех примесей, включая гомологические.

Литература

1. Бланк А.Б. Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования. – Москва: Химия, 1986. –184 с.
2. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. – Москва: Наука, 1998. – 269 с.
3. Алиева Ж.М., Ахмедов С.А. Сорбционное концентрирование меди, кадмия, цинка и их атомно-абсорбционное определение. – Махачкала: Даг. гос. ун-т, 1997. – 8 с. Деп. ВИНИТИ 04.08.97 г., № 2606-В97.
4. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Карпушина Г.И., Розовский Ю.Г. // Заводск. лабор, 1998. – **64**, №12. – С. 3.
5. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. // Труды Ш Всероссийской конференции с международным участием “Анализ объектов окружающей среды” (ЭКОАНАЛИТИКА-98). – Краснодар. – 1998. – С. 276.
6. Tsysin G.I., Kovalev I.A., Venitsianov E.V. Effective system for dynamic sorption preconcentration of elements // International Congress on Analytical Chemistry. – Moscow, 1997. – **1.** – P. C30.
7. El-Shahawi M.S., Aldhareri S.M. // Fresenius’ J. Anal. Chem. – 1996. – **354**, No 2. – P. 200.
8. Thorburn Burns D., Dunford M.D. // Anal. chim. acta. – 1996. – **334**, No 1–2. – P. 209.
9. Cordero M., Alonso E., Detorres A., Pavon J. // Anal. Atom. Spectrom. – 1996. – **11**, No 2. – P. 107.
10. Ma R., Mc Leod C.W., Thompson K.U. // ICP Inf. Newslett. – 1996. – **22**, No 7. – P. 456.
11. Robles L., Aller A. // Anal. Sci. – 1996. – **12**, No 5. – P. 783.
12. Vassileva E., Proinova I., Hadjiivanov K. // Analyst. – 1996. – **121**, No 5. – P. 607.

13. Okumura Minoru, Fujinaga Kaoru, Seike Yasushi, Hayashi Kiyotaka // Anal. Sci. – 1998. – **14**, No 2. – P. 417.

14. Esmadi F., Klaroaf M.A. // Analyst. – 1991. – **116**, No 4. – P. 353.

15. Prada S.M., Guekezian M., Suárez-Iha M.E.V. // Anal. chim. acta. – 1996. – **329**, No 1–2. – P. 197.

16. Van Staden J.F., Taljaard R.E. // Anal. chim. acta. – 1996. – **331**, N3. – P. 271.

17. Thomas W.Vetter, Kenneth W.Pratt, Gregory C.Turk. et al. // Analyst. – 1995. – **120**, No 7. – P. 2025.

18. Большой Д.В., Топилова З.М., Русакова Н.В., Мешкова С.Б. // Журн. аналит. химии. – 1997. – **52**, №4. – С. 387.

19. Adkins R., Walsh N., Edmunds M., Trafford J. // Analyst. – 1995. –**120**, No 5. – P. 1433.

20. Prasada Rao T., Anbu M., Reddy M.L.R. et al. // Anal. Lett. – 1996. – **29**, No 14. – P. 2563.

21. Ouddane B., Skker M., Fisher J., Wartel M. // ICP Inf. Newslett. – 1998. – **23**, No 10. – P. 763.

22. Chen H., Jin J., Wang Y. // Anal. chim. acta. – 1997. – **353**, No 2–3. – P. 181.

23. Kuznetsov V., Novikov D., Ermdenko Yu. // Chimia. – 1998. – **52**, No 7–8. – P. 368.

24. Ghazy S.E., Kabil M.A. // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1994. – **67**, No 8. – P. 2098.

25. Cabezón L.M., Caballero M., Pézez-Bustamante J.A. // Separ. Sci and Technol. – 1994. – **9**, No 11. – P. 1491.

26. Ghazy Shaban El-Sayed, Moustafa Gamal Abdel-Hafeez // Bull. Chem. Soc. Jap. – 2001. – **74**, No 7. – P. 1273.

27. Tepper R. Способ анализа сточных воды. Патент 19512908 Германия. Опубл. 10.10.96; РЖ Хим. 1998, 4Г 197.

28. Kabil M., Ghazy S., Lasheen M., Shallaby M., Amar N. // Fresenius' J. Anal. Chem. – 1996. – **354**, No 3. – P. 371.

29. Gorica Pavlovska, Trajče Stafilov, Katarina Čundeva // Fresenius' J. Anal. Chem. – 1998. – **361**, No 2. – P. 213.

30. Bolshov M.R., Rudniev S., Rudnieva A. et al. // Spectrochim. acta. B. – 1997. – **52**, No 9–10. – P. 1535.

31. Ambulkar M.M.N., Chutke N.L., Garg A.N. // J. Radioanal. and Nucl. Chem. Art. – 1996. – **207**, No 1. – P. 3.

32. Erber D., Quick L., Winter F., Cammann K. // Talanta. – 1995. – **42**, No 7. – P. 927.

33. Fung X., Cheung E., Terng S. // Anal. Sci. – 1997. – **13**, Suppl. P. 379.

34. Roser Rubio, Antoni Radro, Gemma Rauret // Anal. chim. acta. – 1997. – **353**, No 1. – P. 91.

35. Терлецкая А.В., Богословская Т.А., Стрихарь О.Л., В.Я. // Химия и технология воды. – 2000. – **22**, №2. – С. 151.

36. Endo Masatoshi, Suzuki Kejgo, Abe Shigeki // Anal. chim. acta. 1998. – **364**, No 1–3. – P. 13.

37. Wang Xiaoru, Zhuang Zhixia, Yang Chenlong, Zhu Fang // ICP Inf. Newslett. – 1998. – **24**, No 2. – P. 116.

38. Papantoni M., Djane N.-K., Ndung'u K. et al. // Analyst. – 1995. – **120**, No 5. – P. 1471.

39. Киргинцев А.Н., Исаенко В.А., Кисиль И.И., Бланк А.Б., Прохоров Л.А., Пыльнева Н.А. Управляемая кристаллизация в трубчатом контейнере. – Новосибирск: СО Наука, 1978. –255 с.

40. Пфанн В. Зонная плавка. – Москва: Мир, 1970. – 367 с.

41. Киргинцев А.Н., Исаенко Л.И., Исаенко В.А. Распределение примесей при направленной кристаллизации. – Новосибирск: СО Наука, 1977. – 256 с.

42. Вигдорович В.Н. Совершенствование зонной перекристаллизации. – Москва: Металлургия, 1974. – 200 с.

43. Вигдорович В.Н., Вольпян А.Е., Курдюмов Г.М.. Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. – Москва: Химия, 1976. – 200 с.

44. Басистов Е.А., Ефремов А.А., Голуб А.Е. // Высокочистые вещества. – 1996. – №4. – С. 37.

45. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. – Харьков: Институт монокристаллов, 2005. – 305 с.

46. Бланк А.Б., Чепурная В.Г., Эксперiандова Л.П., Вакуленко В.Я. // Журн. аналит. химии. – 1974. – **29**, №9. – С. 1705.

47. Бланк А.Б., Чепурная В.Г. // Массовая кристаллизация. – Москва: ИРЕА, 1977 – Вып. 3. – С. 84.

48. Эксперiандова Л.П. Анализ особо чистых солей и монокристаллов с кристаллизационным концентрированием примесей из водно-солевых растворов эвтектического состава // Дис… канд. хим. наук. – Харьков: ВНИИ монокристаллов НПО “Монокристаллреактив”, 1983. – 189 с.

49. Глобус М.Б., Гринев Б.В.. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы. – Харьков: Акта, 2002. – 535 с.

50. Функциональные материалы для науки и техники / Под ред. В.П. Семиноженко. – Харьков: Институт монокристаллов, 2001. – 624 с.

51. Горилецкий В.И., Гринев Б.В., Заславский Б.Г. и др. Рост кристаллов. – Харьков: Акта, 2002. – 536 с.

52. Pfann W.G. Zone melting. – New York, London, Sydney: John Willey & Sons, 1966. – 366 p.

53. Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Т. Растворимость неорганических веществ в воде. – Ленинград: Химия, 1972. – 248 с.

54. Rosenberger F. // Techniques of Ultrapurity / Ed. M.Zief, B.Speights. – Salt Lake City: Marcel Dekker, 1972.

55. Eksperiandova L.P., Shcherbakov I.B. // Journal of Solution Chemistry. – 2006. – **35.** – P. 1075.

56. Эксперiандова Л.П., Бланк Л.П. // Журн. аналит. химии. – 2003. – **58**, №7. – С. 739.

57. Laudise R.A., Parker R.L. The growth of single crystals. – New-York, London: Academic press, 1970.

58. Лущик Ч.Б., Гиндина Р.И. // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов высокой чистоты. – Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1971. – С. 5.

59. Eksperiandova L.P. // Functional Materials. – 2010. – **17**, No 3. – P. 401.

60. Баник В.В., Курочка В.Е., Смирнова О.М. и др. // Состояние и песпективы разработки и применения сцинтилляторов и сцинтилляционных детекторов в XII пятилетке. – Харьков: НПО Монокристаллреактив, 1986. – С. 49.

Глава 2
Кристаллизационное концентрирование примесей из сточных вод производства ФМ и природной воды

При выращивании монокристаллов важно контролировать качество не только сырья, но и сточных вод их производства. К категории водных объектов, требующих периодического контроля, следует отнести и природные воды, в которых могут содержаться антропогенные загрязнения, связанные с аварийными ситуациями при производстве функциональных материалов.

Способ кристаллизационной очистки воды путем превращения ее в лед используется давно. Но закономерности этого процесса окончательно не установлены. Так, например, непонятно, образуются ли при кристаллизации системы вода–соль твердые растворы. Некоторыми авторами показано, что такие растворы могут образовываться при направленной кристаллизации водных растворов фторида аммония [1], нитрата и сульфата натрия [2], определенных органических соединений [3]. Нет данных о влиянии минерального состава воды на равновесные коэффициенты распределения примесей между льдом и водой, отсутствуют закономерности поведения водно-солевых растворов при направленной кристаллизации в неравновесных условиях. Поэтому представляет интерес исследовать особенности ННК водных растворов солей в широком диапазоне их концентраций при разных условиях кристаллизации. Как отмечалось в разделе 1.2, ранее автором были изучены закономерности низкотемпературного кристаллизационного концентрирования примесей из концентрированных растворов эвтектического состава [4, 5]. Поведение же примесей при направленной кристаллизации вод низкой и средней степени минерализации (к последним относится большинство природных вод) осталось неисследованным.

2.1. Способы и условия кристаллизации неорганических водных растворов

Кристаллизация – процесс выделения твердого вещества в виде правильной структуры из твердой, жидкой или газообразной фазы. Если не принимать специальных мер, то возникновение зародышей твердой фазы и их последующий рост происходят во всем объеме жидкости, наблюдается объемная, неуправляемая (массовая) кристаллизация [6]. Наиболее полно исследовано концентрирование или разделение компонентов именно при массовой кристаллизации. Ниже приведены примеры наиболее типичных способов кристаллизации водных растворов.

Хальде [7] исследовал возможность очистки воды от взвесей, суспензий и ила методом объемной кристаллизации. Кристаллизация поводилась в круглодонной колбе, опущенной в кристаллизатор под углом 30°, для повышения эффективности кристаллизации колбу с образцом воды вращали вокруг собственной оси с постоянной скоростью. Показано, что эффективность разделения зависит от многих факторов, таких как скорость перемешивания жидкой фазы, размер частиц суспензии, а также наличие растворимых компонентов. По его мнению содержащиеся в воде электролиты за счет создания дополнительного поверхностного заряженного слоя облегчают вхождение нерастворимых частиц в твердую фазу.

Хам [8] использовал постепенную кристаллизацию для разделения водной эвтектики сульфата меди на две фазы: чистый лед и чистую соль. Разработанный им колоночный кристаллизатор с охлаждающими дисками позволяет проводить кристаллизацию в режиме непрерывного действия. Недостатком такого метода разделения является, в частности, необходимость стадии доочистки кристаллов промыванием.

Ватанабе с сотрудниками [9] для изучения явления растрескивания почвы при заморозках применил метод направленной кристаллизации суспензии силикагеля (имитатор почвы) в водном растворе хлорида натрия. Было обнаружено образование прозрачных ледяных линз, чередующихся с непрозрачными зонами, состоящими из кристалликов льда и соли, распределенных между частицами силикагеля. Образование ледяных линз объяснено результатом взаимодействия сил притяжения, обусловленных вязкостью жидкости около частицы суспензии, и сил межмолеку-

лярного взаимодействия между поверхностью кристаллизации, водным раствором и частицей суспензии.

Ванг [10] с сотрудниками изучал механизм образования газовых пузырей при направленной кристаллизации водных растворов, содержащих различные газы. Растворимость газов в твердых телах меньше, чем в жидких, поэтому происходит оттеснение газов фронтом кристаллизации, что приводит к увеличению концентрации газов в приповерхностном слое. Показано, что форма газовых включений в твердую фазу зависит от соотношения скоростей кристаллизации и роста газового пузырька. Установлено, что принудительное перемешивание препятствует образованию газовых пузырьков благодаря разрушению температурных конвекционных потоков силами Кориолиса.

В работах по аналитическому применению вымораживания льда из водных растворов [11, 12] кристаллизация была направлена от стенок бутыли к центру (при перемешивании раствора механическим встряхивателем), а обогащенную примесью жидкость, находящуюся в центре сосуда, извлекали для последующего анализа. Метод был использован для аналитического концентрирования неорганических солей (коэффициент обогащения ≈ 10) в природных водах [13].

Применение направленной кристаллизации вместо объемной за счет возможности управления процессом приводит к существенному повышению эффективности концентрирования или разделения компонентов [9, 14]. Так, Киргинцев [15] изучал поведение макро- и микрокомпонентов при горизонтальной направленной кристаллизации водных растворов ряда неорганических солей. Наиболее полные данные представлены для хлорида калия. Полученная зависимость коэффициента распределения хлорида калия от его концентрации при различных скоростях кристаллизации показала в случае перемешивания наличие двух зон: быстрого роста коэффициентов распределения и “плато”, причем, независимо от скорости кристаллизации, коэффициенты распределения стремятся к одному и тому же значению с ростом концентрации хлорида калия. Кроме того, на сегрегацию соли при направленной кристаллизации влияет материал контейнера: кристаллизация в контейнерах из тефлона и плексигласа характеризовалась большими коэффициентами распределения, чем в контейнерах из стали или

стекла. Эту разницу Киргинцев объяснил тем, что гидрофильные материалы обладают большей способностью оттеснения примеси фронтом кристаллизации в раствор, чем гидрофобные.

Возможности низкотемпературной направленной кристаллизации с водно-солевых эвтектик изучались авторами [4, 16]. Процесс ННК осуществлялся на автоматизированной лабораторной установке по схеме, приведенной на рис. 1.2 раздела 1.2. Вертикальную ННК снизу вверх проводили, начиная с затравки. Стеклянный контейнер (цилиндрический или переменного сечения), в который помещали исследуемый раствор, с заданной скоростью перемещался из зоны нагревателя в холодильную термостатированную камеру, заполненную жидким антифризом. Маточный раствор перемешивали путем реверсивного вращения контейнера. Дальнейшие исследования ННК водных растворов, результаты которых будут описаны в разделах 2.2–2.4, выполнялись на указанной автоматизированной лабораторной установке.

2.2. Кристаллизация чистой воды и разбавленных растворов

Закономерности поведения примесей при ННК разбавленной воды и водных растворов систематически не изучались, а имеющиеся эпизодические литературные данные на этот счет противоречивы. Знание этих закономерностей особенно необходимо, в частности, для оптимизации условий кристаллизационного концентрирования из питьевой воды вредных примесей с целью их высокочувствительного определения. К слабоминерализованным растворам относится большая часть природных вод. Вообще природные воды являются сложным объектом для химического анализа, т. к. представляют собой системы сложного и непостоянного состава, компоненты которых, к тому же, испытывают постоянные превращения.

В литературе имеется лишь немного работ, посвященных направленной кристаллизации воды. Как уже отмечалось в разделе 2.1, Киргинцев проводил ННК в горизонтальном направлении, перемешивая раствор путем вращения ампулы с веществом вокруг собственной оси [15]. Из результатов его опытов с растворами, моделирующими морскую воду (2.7% $NaCl$, 0.33% $MgSO_4$ и 0.11% $CaCl_2$), были сделаны выводы о том, что распределение мало зависит от природы соли и скорости кристализации [12], но существенно зависит от интенсивности

перемешивания [17], общей концентрации солей в растворе [18] и материала контейнера [19]. Главный вывод этой серии работ состоит в том, что направленная кристаллизация эффективна для получения сверхчистой воды (в ней коэффициенты распределения малы), но не годится для обессоливания концентрированных растворов, в которых эти коэффициенты близки к единице. Алисейчик с соавторами [2] использовал технику вертикальной ННК для концентрирования анионных примесей в высокочистой воде с последующим анализом концентрата при помощи ионной хроматографии.

2.2.1. Кинетика ННК

Известно, что вода всегда содержит растворенные атмосферные газы. В работе [20] изучалось их поведение при направленной кристаллизации чистой (дистиллированной) воды. ННК проводили на лабораторной установке, на которой ранее исследовались закономерности ННК ВСЭ, а затем была использована в работе [2]. Оказалось, что при сравнительно больших скоростях кристаллизации $f = 30-50$ мм/ч, начиная с некоторого критического значения доли закристаллизовавшегося слитка $g = g_c$, газообразные примеси перестают оттесняться движущимся фронтом кристаллизации и захватываются растущим слитком (наступает концентрационное переохлаждение). Поскольку растворимость газов во льду ничтожно мала, это приводит к появлению большого числа газовых включений в верхней части слитка. Указанное явление неизбежно имеет место, т. к. в воде всегда растворены атмосферные газы N_2, O_2, CO_2 (10^{-3}–10^{-2} моль/л), которые полностью удалить очень трудно. При существенно меньших скоростях (5–10 мм/ч) газообразные примеси успевают оттесняться фронтом кристаллизации и уходят в атмосферу, а слиток до конца остается прозрачным. В этом случае процесс кристаллизации почти на всем его протяжении является равновесным.

В природной воде кроме микропримесей всегда имеются растворенные соли-макрокомпоненты, поэтому было исследовано их влияние на состояние фронта кристаллизации. В качестве солей-макрокомпонентов в дистиллированную воду вводили CsI, $NaCl$ или $MgSO_4$. Типичные зависимости k_L для $NaCl$ от ее концентрации (C_0) и скорости кристаллизации (f) при $g = 0.98$ представлены на рис. 2.1. Видно, что коэффициенты распределения для

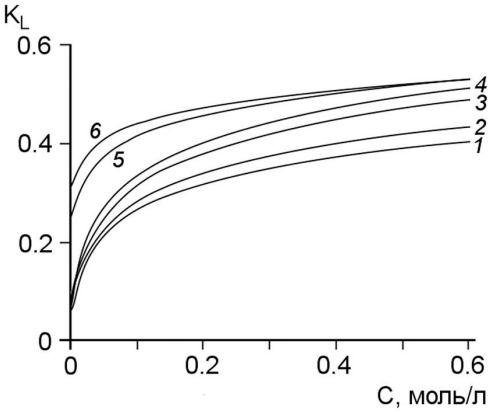

Рис. 2.1. Зависимость коэффициента распределения для соли-макрокомпонента и для микропримеси арсеназо I от концентрации макрокомпонента при разных скоростях кристаллизации: *1* – NaCl (6.5 мм/ч), *2* – арсеназо I (6.5 мм/ч), *3* – NaCl (11 мм/ч), *4* – арсеназо I (11 мм/ч), *5* – NaCl (34.5 мм/ч), *6* – арсеназо I (34.5 мм/ч)

соли-макрокомпонента и микропримеси арсеназо I близки, что делает возможным в дальнейшем при исследованиях использовать указанный краситель в качестве метки.

В случае концентрации солей (10^{-3}–10^{-1} моль/л), сравнимой с растворимостью атмосферных газов в воде, они ведут себя сходным образом. При направленной кристаллизации слабоминерализованной воды сначала кристаллизуется чистый лед, а затем происходит формирование непрозрачной поликристаллической области, содержащей смесь соли и льда и пузырьков газа.

Рис. 2.2. Вид слитка после ННК смеси, состоящей из газированной и дистиллированной воды в соотношении 1 : 1

При большой скорости кристаллизации и повышенном содержании макрокомпонентов (солей и газов) кристаллизация является неравновесной с самого начала и микропримесь равномерно распределяется по всему слитку. Так, при направленной кристаллизации газированной воды “Sprite”, содержащей кроме углекислого газа смесь растворенных макрокомпонентов, слиток полностью непрозрачен и похож на слиток, получаемый при

кристаллизации водно-солевой эвтектики (см. рис. 1.3а в разделе 1.3). При кристаллизации смеси газированной и дистиллированной воды (1 : 1) нижняя часть слитка прозрачна (рис. 2.2). Так же выглядит слиток, получившийся в результате направленной кристаллизации водопроводной воды, проба которой по данным атомно-абсорбционного анализа содержала 2–5 мг/л K^+, 60–80 мг/л Na^+, 20–40 мг/л Mg^{2+}, 80–100 мг/л Ca^{2+}.

2.2.2. Особенности кристаллизации

При исследовании особенностей ННК изучалось поведение примесей самой разной природы: катионов щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов, анионов, органических примесей, а также гетерогенных систем. Добавки этих примесей в разных концентрациях вводили в дистиллированную воду, содержащую растворенные атмосферные газы, затем проводили кристаллизацию при различных скоростях, отбирали концентрат, анализировали его и рассчитывали коэффициенты распределения.

Поведение *катионов* при ННК исследовалось на примерах Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III), Pb(II), Bi(III). На рис. 2.3 показаны характерные зависимости k_L для ионов указанных металлов в широком интервале их концентраций от скорости кристаллизации. Видно, что в этих условиях все исследуемые металло-ионы ведут себя одинаково – имеют близкие коэффициенты распределения, которые увеличиваются при повышении скорости НК.

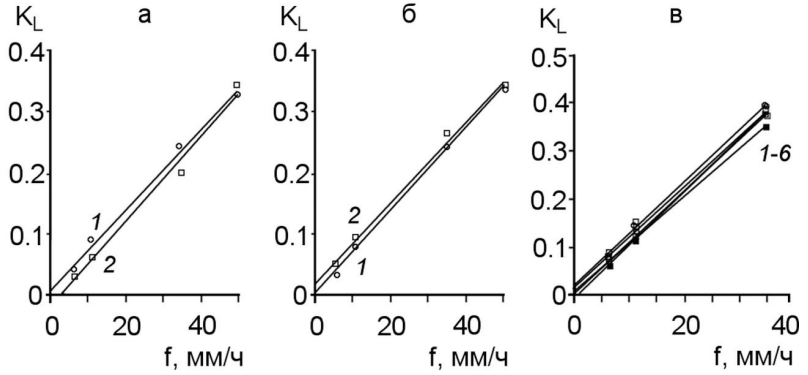

Рис. 2.3. Характеристические коэффициенты распределения: а) – щелочных (*1* – Na, *2* – K), б) – щелочно-земельных (*1* – Mg, *2* – Ca), в) – тяжелых (*1–6* – Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Bi) металлов от скорости кристаллизации

В число исследуемых *анионных примесей* входили бескислородные (Cl^-, I^-) и кислородсодержащие анионы, среди которых встречались однозарядные (NO_2^-, NO_3^-), двухзарядные (SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$) и трехзарядные (PO_4^{3-}, BO_3^{3-}). Было установлено [21], что для широких интервалов концентраций анионов и скоростей кристаллизации характеристические коэффициенты распределения анионных примесей в чистой воде имеют близкие значения ($k_L = 0.03$–0.10) и не зависят от природы исследуемого иона, в частности, от того, является ли анион простым или сложным. С уменьшением скорости кристаллизации коэффициенты распределения всех анионов стремятся к нулю.

Для исследования поведения *органических примесей* были выбраны вещества, относящиеся к разным классам – фенол, ПАВ (цетилпиридиний бромид) и краситель (арсеназо I). Последний, как уже отмечалось, был взят в качестве метки – удобной модельной примеси – с целью визуализации распределения примесей в результате ННК. На рис. 2.4 представлены слитки, которые были получены при направленной кристаллизации воды, содержащей $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (≈ 5 мкг/мл) арсеназо I. Видно, что при малой скорости кристаллизации микропримесь полностью локализуется на верхнем торце слитка, а содержащиеся в воде газы уходят в атмосферу, т. е. коэффициент распределения микрокомпонента в отсутствие солей-макрокомпонентов на всем диапазоне изменений g близок к нулю. При бóльшей скорости кристаллизации ($f = 34.5$ мм/ч) с некоторого момента процесс становится неравно-

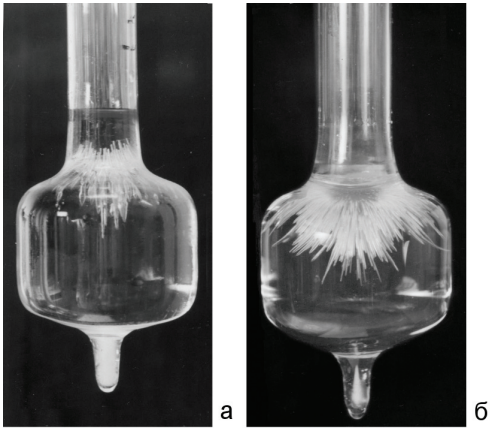

Рис. 2.4. Вид слитка при направленной кристаллизации чистой воды с микропримесью арсеназо I ($C = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л): а) $f = 11$ мм/ч; б) $f = 34.5$ мм/ч

весным, сопровождается ростом дендритов и захватом ими находящихся в растворе примесей, в данном случае растворенных газов и арсеназо I. Такая же картина наблюдается для фенола и для ПАВ, т. е. примесь практически полностью оттесняется фронтом кристаллизации и локализуется в конечной части слитка. Во всех случаях k_L не превышают 0.10, поэтому эту небольшую часть ледяного слитка,

Таблица 2.1.*) Характеристические коэффициенты распределения k_L примесей при направленной кристаллизации чистой воды ($f = 11$ мм/ч, $g \approx 0.98$)

Примесь	Исследуемый интервал концентраций, мкг/мл	k_L (концентрация примеси, мкг/мл)
1	2	3
Арсеназо I	1.5–5.0	0.01 (4.0)
Na^+	0.4–10.0	0.07 (2.0)
K^+	0.005–1.0	0.05 (0.2)
Mg^{2+}	0.2–5.0	0.05 (1.0)
Ca^{2+}	0.4–10.0	0.05 (2.0)
Bi^{3+}	0.04–2.5	0.02 (2.0)
Cu^{2+}	0.005–2.5	0.06 (2.0)
Fe^{3+}	0.02–2.5	0.03 (2.0)
Ni^{2+}	0.02–2.5	0.04 (2.0)
Pb^{2+}	0.04–2.5	0.05 (2.0)
Zn^{2+}	0.005–2.5	0.05 (2.0)
Cl^-	0.2–5.0	0.10 (1.0)
I^-	0.07–1.5	0.08 (0.3)
NO_2^-	0.002–0.04	0.06 (0.04)
NO_3^-	0.003–0.09	0.06 (0.08)
SO_4^{2-}	0.1–2.5	0.03 (0.5)
$S_2O_3^{2-}$	0.05–0.5	0.09 (0.5)

продолжение таблицы 2.1.

1	2	3
BO_3^{3-}	0.5	0.06 (0.5)
PO_4^{3-}	0.02–0.3	0.05 (0.07)
Фенол	0.01–0.5	0.07 (0.08)
ПАВ	1.5–37.0	0.09 (5.0)
$Fe(OH)_3$ – коллоидный раствор	13–100	0.09 (19.0)
Глина-суспензия	1.0	0.11 (1.0)
Бензин-эмульсия или вазелин-эмульсия	0.01	0.11 (0.01)

*) Здесь и далее полуширина доверительного интервала для k_L не превышала 0.01–0.02 при $P=0.9$

в которой практически полностью собраны все примеси, можно использовать в качестве аналитического концентрата.

В качестве *гетерогенных систем* для исследования были взяты суспензия глины, эмульсия бензина или вазелинового масла в дистиллированной воде и коллоидный раствор (золь гидроксида железа). Благодаря интенсивному перемешиванию исследуемого раствора реверсивным вращением стеклянного контейнера, частицы во время кристаллизации не оседали, а находились во взвешенном состоянии. При малых скоростях кристаллизации частицы гетерогенной фазы практически полностью оттесняются фронтом кристаллизации в верхнюю часть сосуда для концентрирования ($k_L=0.11$), собираются в торце слитка, и легко могут быть отделены от чистого льда. При больших скоростях кристаллизации ($\geqslant 34.5$ мм/ч) k_L возрастают, при этом примесь на начальной стадии роста кристалла хорошо оттесняется в верхнюю часть слитка, в результате чего нижняя его область абсолютно прозрачна. Но начиная со значения $g\approx 0.7$, становится заметным захват частиц слитком.

Полученные коэффициенты распределения исследованных примесей приведены в сводной табл. 2.1. Концентрации примесей, для которых приведены k_L, выбраны в соответствии с удобством использования метода анализа концентрата после ННК: катионы –

с помощью атомно-абсорбционного метода, анионы, краситель, ПАВ, эмульсии, суспензия – спектрофотометрия или нефелометрия.

Таким образом, при изучении поведения микропримесей в чистой воде оказалось, что все они, независимо от природы, имеют близкие коэффициенты распределения, которые характеризуются малыми значениями, не превышающими 0.1.

2.2.3. Поведение микропримесей в присутствии макрокомпонентов

Установленный факт о независимости характеристических коэффициентов распределения примесей от их природы подтвердил справедливость ранее выдвинутой идеи использования одной-единственной примеси в качестве модельной для дальнейшего исследования особенностей ННК, в частности, использования интенсивно окрашенного арсеназо I. С помощью указанного красителя выяснилось, что в присутствии 10^{-2}–10^{-1} моль/л солей-макрокомпонентов при малых значениях скоростей кристаллизации (< 6 мм/ч) полное оттеснение микропримесей фронтом кристаллизации наблюдается вплоть до $g \approx 0.99$–0.98, когда уже заметным становится захват солей-макрокомпонентов и микропримесей твердой фазой в результате дендритного роста слитка. При относительно больших скоростях кристаллизации (> 11 мм/ч) характеристический коэффициент для примеси в присутствии макрокомпонента становится независящим от g, начиная с меньших значений (0.8–0.9) степени кристаллизации. Послойный анализ прозрачной части слитка, полученного после кристаллизации искусственной смеси, содержащей

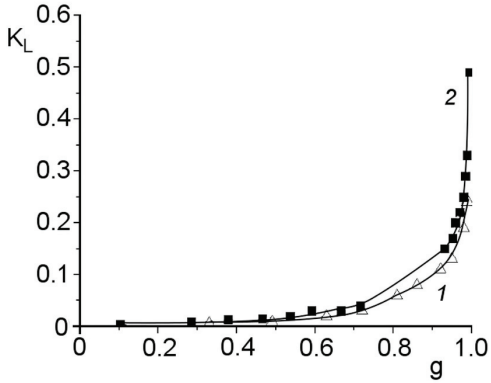

Рис. 2.5. Зависимость коэффициентов распределения *1* – микропримеси (арсеназо I) и *2* – макрокомпонента (CsJ) от степени кристаллизации g, при скорости $f = 11$ мм/ч

Таблица 2.2. Характеристические коэффициенты распределения макрокомпонента NaCl (k_1) и микропримеси арсеназо I (k_2) при разных скоростях кристаллизации f ($g \approx 0.98$)

Концентрация NaCl в растворе, моль/л	$f = 6.5$ мм/ч		$f = 11.0$ мм/ч		$f = 34.5$ мм/ч	
	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2
$4 \cdot 10^{-2}$	0.21	0.22	0.25	0.27	0.41	0.35
$2 \cdot 10^{-1}$	0.31	0.33	0.36	0.37	0.45	0.49
$6 \cdot 10^{-1}$	0.41	0.44	0.50	0.53	0.54	0.51

$6 \cdot 10^{-2}$ моль/л CsI и 10^{-5} моль/л арсеназо I, показал полное отсутствие в ней как макро-, так и микрокомпонента (рис. 2.5). Другими словами, поведение микропримеси в водном растворе повторяет поведение макрокомпонента. Примером, подтверждающим этот вывод являются данные табл. 2.2.

Таблица 2.3. Близость коэффициентов распределения разных микропримесей в минерализованной воде

Объект	Микропримесь (10^{-5} моль/л)	f, мм/ч		
		6.5	11.0	34.5
		k_L		
Природная вода	Арсеназо I	0.21	0.22	0.35
	Фенол	0.20	0.20	0.39
	Cu (II)	0.26	0.25	0.56
	Zn (II)	0.29	0.30	0.48
	Pb (II)	0.25	0.29	0.47
Раствор $MgSO_4$, $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л	Арсеназо I	0.35	0.37	0.44
	Фенол	0.25	0.25	0.43
	Na (I)	0.25	0.27	0.39
	K (I)	0.25	0.26	0.33
	Ca (II)	0.28	0.28	0.42
	Cu (II)	0.27	0.33	0.46
	Zn (II)	0.27	0.34	0.45
	Pb (II)	0.40	0.41	0.47

Установлено, что в одной и той же матрице разные примеси при одинаковых значениях скорости имеют близкие значения коэффициентов распределения (табл. 2.3). Этот факт тоже свидетельствует, что поведение микро- и макрокомпонентов в одинаковых условиях кристаллизации имеет сходный характер.

Следует напомнить, что ранее автором при изучении ННК ВСЭ была тоже выявлена подобная аналогия между поведением микро- и макрокомпонентов [4]. По-видимому, такая закономерность в обоих случаях связана с особенностью кристаллизации водных растворов, в которых частицы всех растворенных веществ окружены гидратной оболочкой, препятствующей вхождению любых примесей в кристаллическую решетку льда.

2.2.4. Зависимость k_L от степени кристаллизации

Как уже отмечалось, при большой или умеренной скорости кристаллизации и повышенном содержании макрокомпонента (газа, соли) неравновесная кристаллизация начинается при некотором значении доли закристаллизовавшегося слитка g, равном критическому g_c. При уменьшении скорости кристаллизации слабоминерализованной воды g_c возрастает, но остается меньшим единицы. Если в системе вода–растворенный газ пределом для g_c является полностью весь слиток, т. е. $\lim g_c(f \to 0) = 1$, то в системе вода–растворенная соль $\lim g_c(f \to 0) = g_{c,e}$, где $g_{c,e}$ соответствует критической доле закристаллизовавшегося слитка, начиная с которой концентрация оттесняемой соли достигает эвтектической. Из полученных экспериментальных данных [20] следует, что критическое значение степени кристаллизации g_c зависит как от скорости кристаллизации f, так и от состава кристаллизуемого водного раствора. Если предположить, что при $g < g_c$ коэффициент распределения равен нулю, а при $g > g_c$ примесь перестает оттесняться фронтом кристаллизации и ее концентрация в последней части слитка остается постоянной до конца процесса, то справедливо уравнение (2.1):

$$k_L = 1 - \lg(1 - g_c)/\lg(1 - g) \qquad (2.1)$$

Действительно, результаты выполненных экспериментов совпадают с рассчитанными по уравнению (2.1), что подтверждает

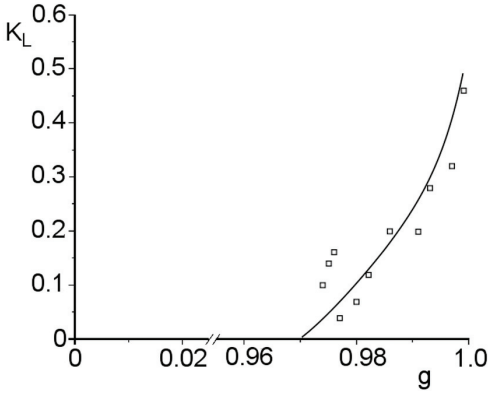

Рис. 2.6. Зависимость коэффициента распределения от степени кристаллизации раствора арсеназо I ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) со скоростью 34.5 мм/ч. Кривая рассчитана по уравнению (2.1), точки – экспериментальные данные

правильность предложенной модели (рис. 2.6), а также согласуются с результатами послойного анализа ледяного слитка, представленными на рис. 2.5.

Любопытно, что с помощью построенной модели можно объяснить обнаруженную авторами [22] корреляцию между длиной (l) непрозрачной части слитка и коэффициентами распределения микрокомпонентов (рис. 2.7).

Наличие указанной корреляции дает возможность по внешнему виду слитка, а именно, по длине его непрозрачной части, заранее, без проведения предварительного анализа с целью определения значения коэффициентов распределения, оценивать эффективность оттеснения примесей (значения k_L) при ННК минерализованной воды с неизвестной концентрацией растворенных солей. Последнее особенно важно при работе с природными или сточными водами.

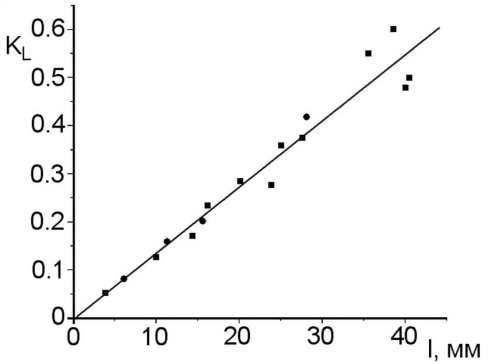

Рис. 2.7. Зависимость коэффициента распределения для фенола и арсеназо I от длины непрозрачной части слитка

2.2.5. Влияние других факторов на ННК воды

Маскирующие добавки. Известно, что в природных и сточных водах содержатся вещества (главным образом, органические), которые образуют комплексы с присутствующими в водах элементами. При изучении влияния таких лигандов на поведение микропримесей в качестве комплексообразователей использовали лимонную кислоту, комплексон III и гумат. К водному раствору, содержащему микропримеси Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe(III) или Cu(II), прибавляли указанные добавки, варьируя соотношения микропримеси и комплексообразователя. Оказалось, что введение добавок, связывающих микропримеси в разные по размерам комплексы не оказывает существенного влияния на их поведение, если концентрации лигандов сравнимы с концентрациями микропримесей (до 10^{-4} моль/л). То есть примеси, связанные в комплексы, ведут себя в процессе кристаллизации так же, как и свободные (гидратированные) ионы в отсутствие комплексообразователя. Таким образом, на поведение микропримеси влияет не факт вхождения их в состав комплексов, а избыток комплексообразующих реагентов, создающих условия для возникновения на фронте кристаллизации концентрационного переохлаждения. Экспериментально установлено, что присутствующие в природной воде гуматы влияют на коэффициенты распределения примесей так же, как и другие комплексообразователи.

Выяснилось, что влияние кислотности на сегрегацию микропримесей при ННК воды аналогично другим макрокомпонентам. Если макрокомпонентом служит кислота или щелочь (например, 1 моль/л HCl или NaOH), они оттесняются в верхнюю часть стеклянного контейнера, достигая своей максимальной концентрации, причем образовавшиеся растворы не полностью замерзают при данной рабочей температуре, а лишь частично захватываются твердой фазой. При этом оказалось, что поведение микрокомпонентов повторяет поведение H^+ или OH^-, выступающих в роли макрокомпонента. Показано, что природа кислотной или щелочной добавки, так же, как и комплексообразователя, не оказывает существенного влияния на распределение микропримеси (арсеназо I) вдоль слитка. Эти данные служат дополнительным подтверждением того, что коэффициенты распределения микропримесей при направленной кристаллизации воды зависят только от концентрации макрокомпонента (или степени минерализации в случае природной воды).

Результаты изучения особенностей распределения компонентов между твердой и жидкой фазами в процессе ННК чистой воды в зависимости от скорости кристаллизации показало, что примеси различной природы, агрегатного состояния и размера частиц не входят в кристаллическую решетку льда. Т. е. в чистой воде равновесные коэффициенты распределения примесей близки к нулю. Однако в присутствии макрокомпонентов (растворенных в воде газов или солей) или при сравнительно больших скоростях кристаллизации, на конечной стадии происходит неравновесный захват примесей слитком. Показано, что, начиная с некоторой критической степени кристаллизации, процесс становится неравновесным. Предложена модель, которая описывает распределение примеси вдоль всего слитка, содержащего неравновесную область. Наличие этой области, по-видимому, является причиной противоречивых литературных данных об этом процессе. Поведение микрокомпонентов повторяет поведение присутствующих в системе макрокомпонентов, независимо от природы последних. Природа примесей (и даже вхождение их в состав комплексов) не оказывает существенного влияния на их коэффициенты распределения в системе соль – лед.

Полученные данные позволяют выбирать условия ННК, обеспечивающие минимальные значения коэффициентов распределения микропримесей в воде различного состава. Таким образом, метод ННК может быть применен в качестве универсального метода группового аналитического концентрирования примесей или очистки воды.

2.3. Кристаллизация водных растворов со средней концентрацией примесей

Основную часть природных вод, а также сточные воды производства функциональных материалов составляют воды со средней концентрацией растворенных в ней примесей (средней степени минерализации). Природные воды по степени их общей минерализации и химическому составу макрокомпонентов классифицируют по нескольким типам [23] (табл. 2.4). При этом, в разряд питьевых минеральных вод, бутылированных в Украине, попадают столовые воды с минерализацией 0.1–1.0 г/л, лечебно-столовые – в интервале 1.0–10 г/л, лечебные – свыше 10 г/л. Природные воды Харьковского региона, как правило, имеют минерализацию 0.1–1.5 г/л.

Таблица 2.4. Классификация воды по общей минерализации

Тип воды	Характеристика	Общая минерализация, г/л
Ультрапресная	Гидрокарбонатная	< 200
Пресная	Гидрокарбонатная	200–500
С повышенной минерализацией	Гидрокарбонатно-сульфатная	500–1000
Солоноватая и соленая	Сульфатно-хлоридная	3000–10000
С повышенной соленостью	Преимущественно хлоридная	10000–35000
Переходная к рассолу	Хлоридная	35000–50000
Рассолы	Хлоридная	50000–400000

Авторы [24] изучали поведение микро- и макрокомпонентов при ННК водных растворов со средней концентрацией, имитирующих природные воды. Эксперименты проводили на автоматизированной лабораторной установке [5], на которой ранее исследовались закономерности ННК ВСЭ и которая затем использовалась в работе [2]. При изучении особенностей такой ННК для моделирования природных вод были выбраны хлорид, сульфат и карбонат натрия, сульфат магния, а для сточных вод производства монокристаллов – дигидрофосфат и нитрат калия, йодид цезия; меткой, как и раньше, служил краситель арсеназо-1, облегчающий визуализацию процесса ННК.

Оказалось, что зависимости характеристического коэффициента распределения микропримеси арсеназо I от концентрации макрокомпонента для разных скоростей кристаллизации и для разных макрокомпонентов имеют сходный характер: область их быстрого роста по мере увеличения концентрации макрокомпонента и область “плато” (рис. 2.8). Подобную картину можно объяснить тем, что при низких скоростях кристаллизации примесь успевает перераспределиться между твердой и жидкой фазами. Однако с ростом скорости кристаллизации время установления равновесия уменьшается и лимитирующим фактором становится время диффузии примеси от поверхности кристаллизации через диффузионный слой к жидкой фазе. Следует заметить, что исследуемый диапазон

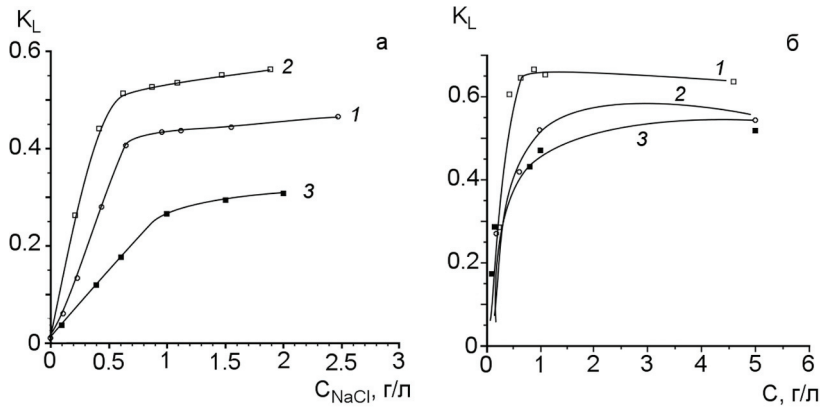

Рис. 2.8. Зависимость характеристического коэффициента распределения для 1 мг/л арсеназо I при $g = 0.99$: а) – от степени минерализации воды при различной скорости кристаллизации (*1* – 10, *2* – 20, *3* – 30 мм/ч), б) – от природы и концентрации макрокомпонента природной воды при скорости кристаллизации $f = 20$ мм/ч (*1* – NaCl, *2* – Na_2SO_4, *3* – Na_2CO_3)

концентраций макрокомпонентов (от 0.1 до 5 г/л), приведенный на рисунке, охватывает все природные и сточные воды, но при этом концентрация макрокомпонента в растворах остается доэвтектической. Естественно, что предельной концентрацией, до которой концентрируется макрокомпонент при его оттеснении движущимся фронтом кристаллизации к концу слитка, является эвтектика.

При исследовании особенностей ННК водных растворов в более широком диапазоне концентраций выяснилось, что при малых концентрациях растворенных солей с повышением их концентрации на кривых наблюдается возрастание коэффициентов распределения (рис. 2.9). Из рисунка видно, что для всех солей, за исключением CsI и, в меньшей степени, KNO_3, наблюдается выход зависимости на плато, причём максимально достигаемое значение $k_{L,\text{эвт}}$, действительно, соответствует значению этого коэффициента для эвтектики соль–вода (k_L). В системах же CsI–H_2O и KNO_3–H_2O зависимость k_L от $C_{\text{соли}}$ проходит через максимум.

Причина такого поведения может заключаться в следующем. Системы “вода–соль”, образуя эвтектики, обычно не имеют заметных областей взаимной растворимости в твердом состоянии. Как показали результаты предыдущих исследований [4, 26], в водно-солевых эв-

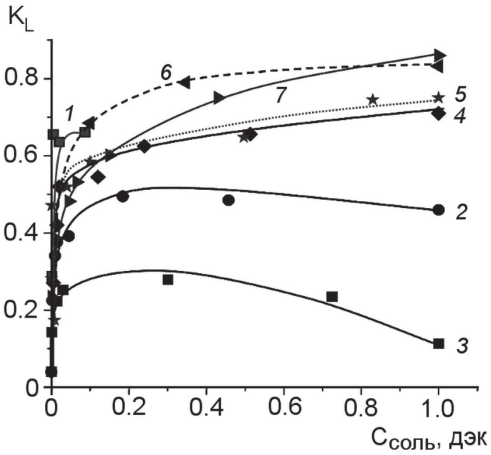

Рис. 2.9. Зависимость характеристического коэффициента распределения микропримеси от природы и концентрации макрокомпонента (в широком их диапазоне) вплоть до эвтектических концентраций (f=20 мм/ч, g=0.99). Концентрация каждой соли выражена в долях ее эвтектической [25] концентрации (дэк): *1* – NaCl, *2* – KNO_3, *3* – CsI, *4* – Na_2SO_4, *5* – Na_2CO_3, *6* – KH_2PO_4, *7* – $MgSO_4$

тектиках соль не образует непрерывной фазы, а присутствует в виде отдельных кристаллитов неправильной формы, распределенных в непрерывной фазе льда. Размеры таких кристаллитов колеблются от 0.01 до 1–2 мм и зависят от природы соли-макрокомпонента. Прерывистость структуры эвтектических композиций подтверждают данные об их разделении при направленной кристаллизации [4, 5]. В отсутствии макрокомпонента фронт кристаллизации является плоским и поверхность раздела фаз представляет собой геометрическое место точек, одинаковых в энергетическом отношении, что способствует практически полному оттеснению примесей в раствор.

В присутствии макрокомпонента, как уже отмечалось в разделе 2.2, процесс распределения микропримесей остается равновесным до некоторого критического значения g_c, после которого наступает явление концентрационного переохлаждения, рост становится ячеисто-дендритным и на поверхности раздела фаз кристаллизуется соль с образованием кристаллитов. В результате появляется непрозрачная часть слитка. Структура этой части слитка является хаотической, в отличие от более упорядоченной структуры водно-солевой эвтектики. Чем больше концентрация растворенной в воде соли или скорость кристаллизации, тем протяженнее дендритная область (см. рис. 2.4 раздела 2.2), тем легче микропримесь удерживается дендритами в виде включений в твердую фазу и, следовательно, в меньшей степени попадает в концентрат, в результате чего значения k_L увеличиваются.

По мере продвижения фронта кристаллизации концентрация макрокомпонента в жидкой фазе увеличивается, достигая в пределе эвтектической, и происходит кристаллизация эвтектики. Вследствие этого дальнейшее усиление захвата примеси не происходит, а на зависимости характеристического коэффициента распределения микропримеси от концентрации макрокомпонента появляется “плато”. Увеличение начальной концентрации макрокомпонента только облегчает достижение эвтектической концентрации в жидкой фазе.

Наличие максимумов на кривых при ННК водных растворов CsI и KNO_3, а также аномально низкие значения характеристических коэффициентов распределения при ННК водных растворов CsI можно объяснить с позиций теории динамической гидратации Самойлова [27]. В соответствии с ней ближняя гидратация рассматривается не как связывание ионами конкретного числа молекул воды (как это предполагает традиционная, статическая теория гидратации), а как влияние ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды. В этом случае, если при введении в раствор ион ускоряет трансляционное движение молекул воды (уменьшает потенциальный барьер активированного скачка вблизи себя), то этот ион обладает отрицательной гидратацией, если же ион замедляет трансляционное движение молекул воды, то он обладает положительной гидратацией.

Из табл. 2.5, видно, что значения характеристических коэффициентов распределения микропримесей при ННК соответствующих

Таблица 2.5. Энергия гидратации ионов солей-макрокомпонентов и найденные k_L микропримеси при ННК ВСЭ ($f = 20$ мм/ч, $g = 0.99$)

Соль-макрокомпонент	Энергия гидратации, кДж/моль		k_L, (для арсеназо I)
	Катион	Анион	
CsI	−1.38	−1.34	0.11 ± 0.01
KNO_3	−1.05	−3.52	0.44 ± 0.03
NaCl	1.03	−1.13	0.58 ± 0.04
Na_2SO_4	1.03	0.46	0.71 ± 0.05
Na_2CO_3	1.03	8.34	0.75 ± 0.05
KH_2PO_4	−1.05	5.91	0.83 ± 0.07
$MgSO_4$	10.91	0.46	0.86 ± 0.05

водно-солевых эвтектик коррелируют со значениями энергии динамической гидратации ионов макрокомпонентов [27].

Для солей-макрокомпонентов, содержащих ионы с отрицательной гидратацией, характерны малые значения характеристических коэффициентов распределения микропримесей. Кроме того, в соответствии с этой же теорией, крупные однозарядные ионы уменьшают вязкость водных растворов, а многозарядные и небольшие однозарядные увеличивают. Следовательно, при ННК водного раствора соли, ионы которых характеризуются отрицательной гидратацией, происходит уменьшение вязкости и ускорение трансляционного движения молекул воды в диффузионном слое. Это приводит к усилению распределения макро- и микрокомпонента между жидкой и твердой фазами и, как результат, к уменьшению значений коэффициентов распределения. При ННК растворов, содержащих ионы, которые характеризуются положительной гидратацией, вязкость растворов увеличивается, трансляционное движение молекул воды замедляется, что способствует возникновению концентрационного переохлаждения, захвату микро- и макрокомпонента, и коэффициенты распределения увеличиваются.

Наличие максимума на кривых для CsI и KNO_3 обусловлено постепенным упорядочением структуры по мере приближения концентрации соли в конце слитка к эвтектической, что, в конце концов, приводит к переходу от ячеисто-дендритной структуры к более упорядоченной эвтектической структуре. Благодаря этому примесь почти не захватывается твердой фазой, ее оттеснение усиливается и, в частности, на зависимости k_L от концентрации CsI, который, к тому же, отличается очень малыми размерами кристаллитов соли [4, 5], после максимума наблюдается спад. Приближением начальной концентрации соли к эвтектической ускоряется ее достижение, что приводит лишь к увеличению доли слитка, состоящей из эвтектики.

Вероятно, k_L примеси в конце слитка в широком диапазоне концентраций макрокомпонента можно эмпирически представить как сумму двух коэффициентов распределения – для доэвтектической ($k_{L,\text{доэвт}}$) и эвтектической ($k_{L,\text{эвт}}$) зон, умноженные на доли слитка, соответствующие указанным зонам:

$$k_L = x \cdot k_{L,\text{эвт}} + (1 - x) \cdot k_{L,\text{доэвт}} \qquad (2.2)$$

где x– доля эвтектической зоны (непрозрачной части слитка), которая зависит от начальной концентрации макрокомпонента при выбранных условиях ННК.

Так, для малых начальных концентраций макрокомпонента $x \approx 0$ и $k_L \approx k_{L,\text{доэвт}}$, для эвтектики $x = 1$ и $k_L \approx k_{L,\text{эвт}}$. При переходе от малых концентраций к эвтектическим справедливо следующее:

$$\left.\begin{array}{l} C_0 \to C_{\text{эвт}} \\ x \to 1 \\ k_L \to k_{L,\text{эвт}} \end{array}\right\}$$

Тогда, как следует из формулы (2.2), если $k_{L,\text{доэвт}} > k_{L,\text{эвт}}$, то на зависимости $k_L = f(C_0)$ наблюдается максимум, если $k_{L,\text{доэвт}} < k_{L,\text{эвт}}$, то зависимость идет по возрастающей, если $k_{L,\text{доэвт}} = k_{L,\text{эвт}}$, то зависимость выходит на плато.

2.4. Определение общей минерализации природной воды

Вода является универсальным растворителем, поэтому в зависимости от внешних условий качественный и количественный состав природной воды может колебаться в широких пределах. В настоящее время, в числе прочих, используют классификации по преобладающим в воде макрокомпонентам или по степени общей минерализации воды (ОМВ). Последняя представляет собой количественный показатель (выраженный в мг/л или г/л), соответствующий суммарному содержанию в воде растворенных веществ и химических соединений, прошедших через фильтр (коллоидные частицы, высокомолекулярные органические соединения, например, гумусовые вещества). Значение ОМВ указывается на бутылках с водой, поступающих в торговую сеть. По величине ОМВ воду относят либо к столовым (с ОМВ меньше 1 г/л) либо к лечебным и лечебно-столовым (с ОМВ более 1 г/л).

Существующие методы определения ОМВ отягощены рядом недостатков: длительностью, трудоемкостью, большим расходом пробы, зависимостью результатов анализа от качественного и количественного состава анализируемой воды.

Как правило, ОМВ определяют по стандартной гравиметрической методике в виде сухого остатка после осторожного выпаривания

довольно большого объема (до 1 л) воды [28–30]. Однако при таком способе велика вероятность получения неправильных результатов из-за потери газообразующих компонентов (выделение CO_2 при термообработке) или, наоборот, из-за удерживания воды сухим остатком, содержащим легко гидролизующиеся и гигроскопичные хлориды или кристаллогидраты (сульфаты кальция, магния и натрия); кроме того, вода может прочно удерживаться в составе кремниевой кислоты. Уменьшить указанные систематические погрешности можно при использовании варианта этого способа, включающего введение соды [28]. Но такой прием требует выпаривания пробы при существенно более высокой температуре и может спровоцировать возрастание случайных погрешностей из-за более громоздкой процедуры анализа.

Иногда [30, 31] ОМВ оценивают по сумме главных ионов, входящих в состав воды, к которым в гидрохимии относят Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-. Но этот способ требует предварительного проведения полного анализа воды, и он не учитывает недиссоциированные или нерастворимые соединения и вещества, присутствующие в виде коллоидов, которые в ощутимых количествах могут находиться в воде (гумусовые вещества, кремниевая кислота, глины).

Часто определение ОМВ проводят методом измерения электропроводности [29, 32]. Данный метод достаточно прост, не требует сложного оборудования, отличается экспрессностью и легко применим в полевых условиях. Основной его недостаток заключается в том, что учитываются только диссоциированные вещества, преимущественно неорганические. Кроме того, на результаты измерения электропроводности сильно влияет температура растворов.

2.4.1. Кристаллизационное определение общей минерализации воды

Как уже было показано в разделах 1.3 и 2.2, ННК является эффективным методом группового аналитического концентрирования примесей из водных растворов, т. к. примеси не входят в кристаллическую решетку льда. При этом для создания максимально возможного коэффициента обогащения при концентрировании использовались стеклянные контейнеры переменного сечения (см. рис. 1.2 в разделе 1.2). Если же проводить ННК в цилиндри-

ческом контейнере (с помощью лабораторной установки, на которой ранее исследовались закономерности ННК ВСЭ и которая затем использовалась в работе [2], то четко видно, что нижняя часть образующегося ледяного слитка свободна от содержащихся в воде примесей и прозрачна, а примеси собираются в верхней части, образуя непрозрачный участок (рис. 2.10). Кроме того, при выборе формы контейнера-кристаллизатора учитывалось, что использование для ННК цилиндрических стеклянных контейнеров, в отличие от контейнеров переменного сечения, позволяет проводить кристаллизацию проб воды малого объема и упростить процедуру измерения длины непрозрачной части ледяного слитка.

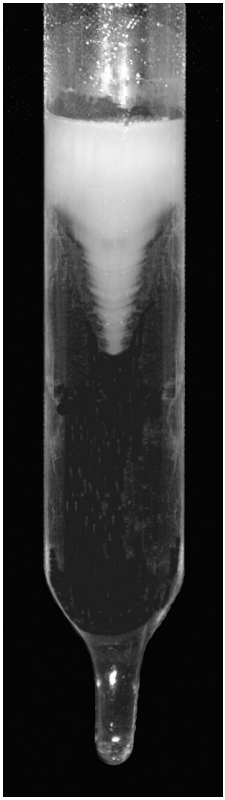

Рис. 2.10. Вид ледяного слитка после ННК ($f = 20$ мм/ч) раствора хлорида натрия (1 г/л) объемом $V = 15$ мл

Как было установлено в разделе 2.2.4, длина этой непрозрачной части коррелирует с коэффициентами распределения (см. рис. 2.7), которые, в свою очередь, зависят от содержания растворенных в воде солей. Этот факт был положен в основу кристаллизационного метода определения суммарной концентрации растворенных солей – ОМВ, предложенного сотрудниками НТК “Институт монокристаллов” [33]. Для оптимизации условий ННК при определении ОМВ была исследована зависимость длины непрозрачной части ледяного слитка (h) от этой ОМВ. В качестве модельных выбраны растворы $NaCl$, Na_2SO_4, $NaHCO_3$ (именно эти натриевые соли содержатся в большинстве природных вод) с их концентрациями от 0.05 до 4 г/л, которые охватывают наиболее востребованную часть интервала минерализации питьевых вод. Эксперименталь-

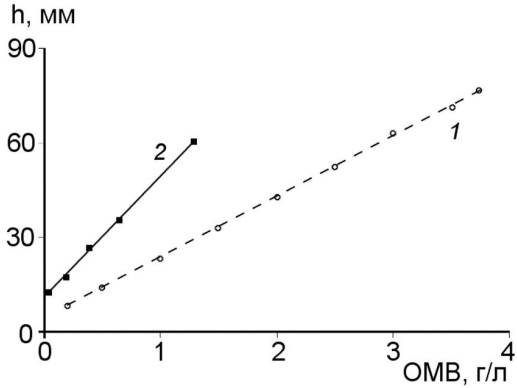

Рис. 2.11. Зависимость длины непрозрачной части слитка h от общей минерализации воды при фиксированных скоростях кристаллизации: *1*) 20 мм/ч, ОМВ$=(0.052\pm0.003)\cdot h-(0.23\pm0.02)$; *2*) 40 мм/ч, ОМВ$=(0.026\pm0.002)\cdot h-(0.26\pm0.03)$

но установлено, что при оптимальных условиях проведения ННК (объем анализируемой пробы 15 мл и скорость кристаллизации 20–40 мм/ч) наблюдается наиболее четкая граница между непрозрачной и прозрачной частью ледяного слитка. Градуировку метода производили с использованием усредненных градуировочных зависимостей, построенных на искусственных смесях, содержащих равные массовые доли $NaCl$, Na_2SO_4, $NaHCO_3$ (рис. 2.11). При этом было показано, что для определения ОМВ в диапазоне 0.05–1.5 г/л следует использовать скорость кристаллизации 40 мм/ч (в случае слабоминерализованных вод), а для диапазона 0.5–4 мг/л – 20 мм/ч (в случае вод с повышенной минерализацией). Наличие значимого, хотя и небольшого, свободного члена в уравнениях градуировочных прямых, приведенных в подписи к рисунку, объясняется присутствием в ледяных слитках остаточного содержания растворенных атмосферных газов, которое уменьшается при снижении скорости кристаллизации. Следует заметить, что в некоторых типах природных вод, не являющихся питьевыми (например, воды болот или нефтяных полей), одновременно могут присутствовать растворенные органические и неорганические соединения в соизмеримых концентрациях. В таком случае для градуировки следует использовать искусственные смеси, близкие по составу исследуемым водам.

Описанный кристаллизационный способ определения ОМВ, в свое время заслуженно защищенный Патентом Украины [34], настолько интересен, что стоит остановиться на его характеристиках. Относительное стандартное отклонение s_r, характеризующее погрешность сходимости результатов анализа искусственной

Таблица 2.6. Сравнение результатов определения общей минерализации природных вод Харьковского региона (число параллельных равно [3])

Проба, дата отбора	Минерализация, найденная по методу, мг/л			Основные анионы, мг/л		
	Сумма ионов	ННК	ГОСТ 11864-72[1]	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
г. Харьков, ул. Квитучая	650 ± 40	690 ± 53	670 ± 35	78	178	168
Скважина 20 м	1080 ± 70	1150 ± 90	1160 ± 60	421	67	270
с. Лозовеньки	450 ± 30	520 ± 40	480 ± 25	14	87	232
Завод пищевых кислот (источник)	708[2]	790 ± 70	680 ± 45	32[2]	54[2]	350[2]
Скважина 50 м	1100 ± 70	1040 ± 80	1000 ± 50	43	212	555
Скважина 80 м	770 ± 50	580 ± 45	610 ± 30	39	154	335
Вода “721” скважина 700 м	520 ± 35	540 ± 40	510 ± 30	42	85	295
Вода “721” скважина 700 м (газированная)	570 ± 40	580 ± 45	510 ± 30	45	95	352
Вода бутылир. “Сорочинская” (газированная)	890[2]	830 ± 65	860 ± 45	320[2]	25[2]	380[2]
Источник на территории ИМК[3]	нет данных	800 ± 25	790 ± 15	25	234	300
Водопроводная вода	нет данных	780 ± 50	770 ± 35	20	312	185

[1] Гравиметрический метод (содовый вариант)
[2] Паспортные данные
[3] НТК “Институт монокристаллов” НАН Украины

смеси, которое оценено из 10 параллельных определений, составляет 0.03–0.06. Проверка правильности кристаллизационного метода определения ОМВ путем сравнения результатов анализа

одних и тех же проб природной воды тремя независимыми методами (табл. 2.6) показала, что все результаты хорошо согласуются друг с другом, а случайные погрешности кристаллизационного метода ($s_r = 0.02–0.06$) сходны с их оценкой, полученной на искусственных смесях.

Предлагаемый способ выгодно отличается от громоздкой стандартной гравиметрической методики (особенно в содовом ее варианте) [28] простотой, универсальностью, возможностью автоматизации, малым расходом анализируемой воды и сравнительно небольшой длительностью. Такой анализ занимает около 3 ч для вод со средней степенью минерализации или 1.5 ч – для вод с повышенной степенью минерализации. Следует подчеркнуть, что кристаллизация проходит в автоматическом режиме, поэтому 90% времени анализа не требует участия оператора. Кроме того, кристаллизационный способ определения ОМВ позволяет анализировать даже газированные минеральные воды, т. к. в процессе ННК избыточный газ оттесняется фронтом кристаллизации, уходит в атмосферу и почти не влияет на получаемые результаты. Поскольку при низкотемпературной направленной кристаллизации между твердой и жидкой фазами распределяются как растворимые, так и нерастворимые примеси, то получаемые оценки ОМВ учитывают содержащиеся в воде примеси любой природы. Положительным моментом является проведение анализа при пониженной температуре, исключающей химические превращения компонентов, в том числе, образование летучих соединений, которое может повлечь за собой получение заниженных результатов.

Таким образом, предложен новый кристаллизационный метод оценки ОМВ, имеющий определенные преимущества перед другими методами, который может быть рекомендован для замены собой применяемых в настоящее время стандартных методик определения общей минерализации воды.

2.4.2. Кристаллизационная экспресс-оценка анионного состава воды

Еще одной интересной особенностью кристаллизационного способа определения ОМВ природной воды является обнаруженная автором с его сотрудниками [35] качественная зависимость внешнего вида ледяного слитка от анионного состава воды (рис. 2.12).

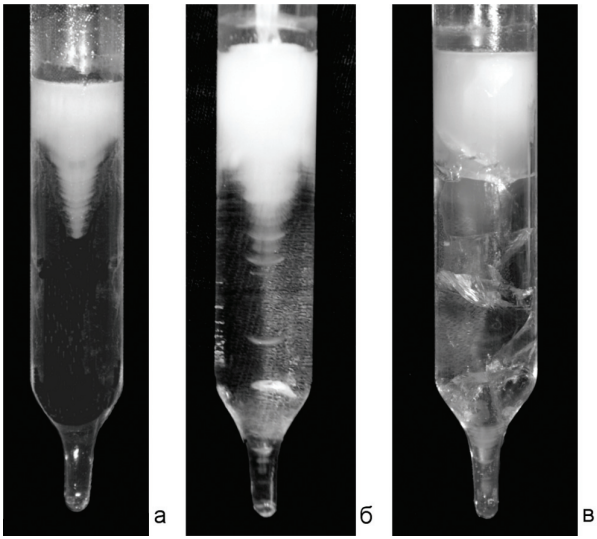

Рис. 2.12. Вид ледяного слитка в зависимости от природы макроаниона: а) – хлорид; б) – сульфат; в) – гидрокарбонат ($f = 20$ мм/ч, $V = 15$ мл)

Оказалось, что хлоридные воды имеют наиболее строгую форму непрозрачной части слитка, а прозрачная часть, при этом, не содержит видимых дефектов. Для сульфатных вод переходная область между непрозрачной и прозрачной частями слитка имеет прерывисто-перьевую структуру. Гидрокарбонатные воды характеризуются наличием плоскостных расколов в прозрачной части слитка; непрозрачная часть – такая же, как и в случае сульфатных вод. Кроме того, выяснилось, что на внешний вид ледяного слитка влияют именно доминирующие анионы, а не катионы.

Объяснить природу описанных дефектов удалось после проведения специальных экспериментов по низкотемпературной кристаллизации водных растворов в различных режимах. При проведении массовой кристаллизации без вращения (контейнер с раствором сразу же помещали в зону антифриза, теплоотвода практически не было) полученный слиток представляет собой сплошную непрозрачную смесь, состоящую из смеси мелких кристаллов соли и льда. При массовой кристаллизации с перемешиванием раствора путем реверсивного вращения стеклянного контейнера вокруг собственной оси (теплоотвод происходил по всей поверхности стеклянного

контейнера) в верхней части наблюдается “замерзший” конус, образованный водяной воронкой при вращении контейнера, и обнаружен захват газов твердой фазой, выглядящий как “иглы”, проросшие в твердую фазу. Боковая поверхность всего слитка имеет волнообразный рельеф, похожий на поперечную гармошку. Переход от массовой кристаллизации к направленной привел к существенным изменениям во внешнем виде ледяного слитка. Так, при проведении ННК без вращения для всех исследованных солей обнаружен спиралевидный рост дефектов по всему периметру непрозрачной части слитка, который можно объяснить концентрационным сбросом по мере накопления соли перед движущимся фронтом кристаллизации. А при ННК без вращения водных растворов гидрокарбонатов вместе со спиралевидным ростом наблюдаются газовые включения по всей длине ледяного слитка. Логично предположить, что в идеале, благодаря сочетанию ННК и вращения, должен образоваться правильный перевернутый конус, образование которого обусловлено взаимным влиянием осевого (вниз) и плоскостного (по всей поверхности стеклянного контейнера) теплоотвода; такая картина как раз и наблюдается в действительности (см. рис. 2.10). На рис. 2.13 и рис. 2.14 зафиксированы некоторые из описанных выше наблюдений.

В чем же причина такого поведения солей при ННК? Для ее выяснения были сопоставлены температурные зависимости раство-

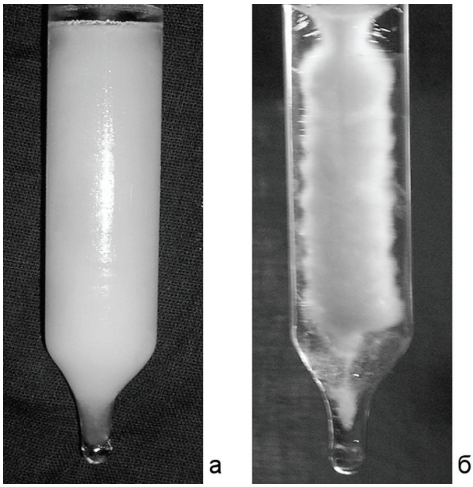

Рис. 2.13. Вид ледяного слитка в зависимости от условий кристаллизации водных растворов (V=15 мл): а) – массовой без вращения, б) – массовой с вращением

Рис. 2.14. Увеличенный фрагмент фотографии ледяного слитка после ННК (f=20 мм/ч) гидрокарбонатов без вращения; по всему объему видны включения газовых пузырей

римости хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов (рис. 2.15). Оказалось, что растворимости сульфатов и гидрокарбонатов при низких температурах очень малы (к тому же, при пониженных температурах их значения резко падают), в то время как хлориды хорошо растворимы даже при низких рабочих температурах (при этом, их зависимость от температуры – незначительна). Поэтому при ННК водных растворов хлоридов оттеснение соли происходит значительно лучше, чем других солей, и в конечной (верхней) части полученного ледяного слитка непрозрачная часть имеет форму конуса. Наличие “хвостов” при ННК водных растворов, содержащих сульфаты или гидрокарбонаты, обусловлено концентрационными

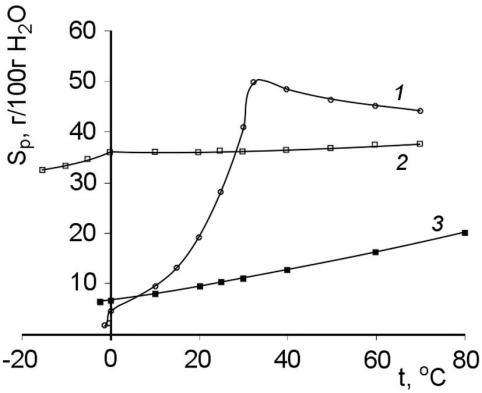

Рис. 2.15. Сравнительные тренды растворимостей сульфата, хлорида и гидрокарбоната натрия: *1* – Na_2SO_4, *2* – NaCl, *3* – $NaHCO_3$

сбросами из-за низкой растворимости указанных солей, что приводит к искажению формы правильного конуса.

Как отмечали авторы [10], находящиеся в объеме раствора газовые пузырьки в процессе ННК не захватываются фронтом кристаллизации, а попадают в твердую фазу только пузырьки, образующиеся на поверхности фронта кристаллизации. Форма газовых включений зависит от соотношения скоростей кристаллизации и роста газового пузырька на поверхности фронта кристаллизации. При равенстве скоростей кристаллизации и роста газового пузырька в твердой фазе образуются газовые включения в форме замкнутой сигары. Если же скорость кристаллизации больше скорости роста газового пузырька, то фронт кристаллизации успевает закрыть каверну газового включения до того, как последняя успеет набрать достаточное количество газа, чтоб завершить формирование пузырька. Захваченные твердой фазой газовые пузырьки создают перенапряжения в монокристалле льда и приводят к образованию дефектов в виде плоскостных разломов.

Источник образования газовых пузырьков можно объяснить следующим образом. Во время ННК гидрокарбонатов в водном растворе возможно образование углекислого газа вследствие гидролиза гидрокарбонат-аниона по реакции:

$$2HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O + CO_2 \uparrow, \quad pK = 10.32 \qquad (2.3)$$

Очевидно, что, в соответствии с уравнением (2.3), уменьшение равновесной концентрации HCO_3^- влечет за собой увеличение равновесной концентрации CO_3^{2-}, вследствие чего, должно увеличиться значение pH водного раствора после ННК. Из табл. 2.7 видно, что расчетные и экспериментальные значения pH раствора до процесса ННК (pH_0) и после него ($pH_к$) согласуются друг с другом и это подтверждает предполагаемый механизм образования газовых микропузырьков. Следует подчеркнуть, что описанное явление представляется уникальным, так как только гидрокарбонат-ион, присутствующий в водном растворе в виде макро-аниона, вызывает образование плоскостных разломов, наличие которых может служить аналитическим сигналом для обнаружения указанного аниона.

Таким образом, характер видимых дефектов в структуре прозрачной части ледяного слитка дает возможность без проведения

Таблица 2.7. Расчетные и экспериментальные значения pH водного раствора гидрокарбоната до ННК и после нее

$C(HCO_3^-)$, моль/л	Расчетное значение		Экспериментальное значение	
	pH_0	$pH_к$	pH_0	$pH_к$
0.005	8.28	8.64	8.35	8.60
0.012	8.6	9.01	8.71	8.94
0.05	9.05	9.47	9.01	9.45

анализа визуально по внешнему виду ледяного слитка оценивать, какие доминирующие главные анионы (Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-) входят в состав природной воды. Такая оценка после окончания процесса ННК производится попутно с оценкой ОМВ и занимает не более 1 мин.

2.4.3. Кондуктометрическое определение общей минерализации воды

Кондуктометрическое определение ОМВ стоит немного в стороне от темы, посвященной ННК водных растворов. Но поскольку кондуктометрия является еще одним способом определения ОМВ, представляет интерес рассмотреть его особенности и сравнить с рассмотренным выше кристаллизационным методом.

Как уже отмечалось, кондуктометрический метод, часто применяющийся для оценки чистоты разных производственных вод (в том числе при получении дистиллированной), используется для экспрессного определения ОМВ. Измерение электропроводности производят с помощью кондуктометра, предварительно откалиброванного по растворам с известной электропроводностью; чаще всего его калибруют по растворам хлорида калия, так как ионы этой соли обладают одинаковой подвижностью. Чтобы от результатов кондуктометрического анализа, полученных в абстрактных единицах проводимости – миллисименсах (мСм/см) – перейти к привычным единицам концентрации (мг/л), в разных рекомендациях предлагаются некие усредненные пересчетные коэффициенты $K = 0.75$ (описание к кондуктометру [36]) или $K = 0.65$ (описание к измерению ОМВ аквариумной воды [37]). Поскольку растворы разных солей одинаковой концентрации в зависимости от природы ионов, из-за различия подвижности каждого иона, имеет

разную проводимость, использование для всех вод одного и того же коэффициента дает слишком грубое приближение к реальной оценке ОМВ. Авторы [38] при определении солености (минерализации) морской воды, которую моделировали с помощью главных ионов (Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, $Ca^{2+} + Mg^{2+}$), рассмотрели возможность учитывать такое различие путем вычисления ОМВ после каждого измерения по довольно сложной функциональной зависимости. Более простой выход из положения предложен сотрудниками НТК "Институт монокристаллов" [39]. Чтобы обеспечить получение правильных результатов, предложено пользоваться заранее определенными индивидуальными пересчетными коэффициентами, значения которых, конечно же, зависят от химического состава воды и, как выяснилось, изменяются от 0.4 до 1.0. Для этого *при калибровке* кондуктометра (или отдельно от нее) на модельных водах, содержащих Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, $Ca^{2+} + Mg^{2+}$, находят коэффициенты пересчета для каждого из этих ионов. *При анализе* перед измерением электропроводности выясняют с помощью соответствующих тестовых реакций, какой или какие из упомянутых ионов доминируют в исследуемой воде. Авторы [39] подобные тест реакции проводили в небольших пробирках: сумму ионов кальция и магния определяли как жесткость при помощи тест-титрования непосредственно в пробирке трилоном Б в присутствии эриохрома черного [40], сульфаты и хлориды – в виде суспензий сульфата бария [41] или хлорида серебра [42] по помутнению пробы воды после прибавления реагента, о наличии ионов HCO_3^- судили по значению $pH > 7$. Для определения качественного состава воды можно также пользоваться готовыми, более безвредными, промышленными тест-средствами, например, выпускаемыми для контроля качества воды в аквариумах [43] или в бойлерах [44]. В табл. 2.8 приведены усредненные для разных концентраций значения коэффициентов пересчета, полученные на модельных растворах как отношение известной концентрации соли (мг/л) к соответствующему значению электропроводности (мСм/см). Из данных табл. 2.9 видно, что между коэффициентами пересчета и суммарной подвижностью ионов, входящих в состав соли, имеется слабая корреляция, а влияние анионов сказывается намного сильнее, чем катионов.

При анализе природной воды для пересчета электропроводности в концентрацию следует брать значение коэффициента,

Таблица 2.8.*) Коэффициенты пересчета (*K*) для водных растворов различных солей (кондуктометр HI 98311фирмы “Hanna”, США)

Концентрация, Моль/л / Соль	0.0005	0.0025	0.005	0.01	0.02	Для всего интервала концентраций
KCl	0.45	0.52	0.53	0.53	0.55	0.52
K_2SO_4	0.57	0.64	0.65	0.60	–	0.64
$KHCO_3$	0.95	0.91	0.93	0.93	–	0.93
KNO_3	0.66	0.72	0.73	0.74	–	0.71
NaCl	0.41	0.48	0.49	0.50	0.51	0.48
Na_2SO_4	0.54	0.62	0.64	0.68	–	0.62
$NaHCO_3$	1.00	0.96	0.97	0.98	1.00	0.98
$NaNO_3$	0.67	0.71	0.74	0.75	0.78	0.73
MgC_{l2}	0.37	0.42	0.42	0.44	–	0.41
$MgSO_4$	0.46	0.57	0.64	0.72	–	0.60
CaC_{l2}	0.49	0.70	0.73	0.76	–	0.67

*) Прочерк означает, что при указанной концентрации показания выходили за пределы шкалы кондуктометра. Случайная погрешность для *K*, характеризуемая относительным стандартным отклонением s_r, составляет $\approx$0.01 (число опытов 10)

соответствующее найденному доминирующему иону (или комбинацию коэффициентов в случае присутствия в воде нескольких доминирующих ионов). В таком уточненном варианте весь кондуктометрический анализ занимает всего 3–5 мин.

Сравнение результатов определения ОМВ кристаллизационным, стандартным гравиметрическим и усовершенствованным кондуктометрическим способами приведено в табл. 2.10. Видно, что результаты кондуктометрического способа, отличающегося простотой и экспрессностью, практически совпадают с результатами трудоемкого гравиметрического, но при этом кондуктометрия обеспечивает более точные результаты. Немного завышенные результаты, полученные с помощью ННК, можно объяснить тем,

Таблица 2.9. Коэффициенты пересчета, сгруппированные по анионам, входящим состав растворенной в воде соли

Соли	Коэффициенты подвижности, См·см^2			Коэффициент пересчета K	$K_{ср}$
	Анионов	Катионов	Суммарные		
KCl	79	76	155	0.52	0.47
$NaCl$	79	52	131	0.48	
$MgCl_2$	79	55	134	0.41	
Na_2SO_4	83	52	135	0.62	0.62
K_2SO_4	83	76	159	0.64	
$MgSO_4$	83	55	138	0.60	
KNO_3	74	76	150	0.71	0.72
$NaNO_3$	74	52	126	0.73	
$NaHCO_3$	46	52	98	0.98	0.98
$KHCO_3$	46	76	122	0.99	

что в измеряемую длину непрозрачной части слитка неизбежно входит небольшая область, соответствующая содержащимся в воде атмосферным газам, которые оттесняются в ходе ННК в аналитическую часть слитка. Поэтому кристаллизационный способ больше подходит для приближенной оценки ОМВ, например, при ее разбраковке с целью выявления фальсификации или классификации на питьевые, столовые и лечебные воды.

Таблица 2.10. Результаты анализа питьевой воды г. Харькова (число опытов n, $P=0.95$)

Метод анализа / Объект	Кондуктометрия			Гравиметрия	ННК
	электропроводность, мСм/см	K	ОМВ, мг/л ($n=10$)	ОМВ, мг/л ($n=5$)	ОМВ, мг/л ($n=6$)
Вода из источника Института монокристаллов	896 ± 6	0.79	707 ± 5	688 ± 31	809 ± 51
Водопроводная вода	1031 ± 5	0.69	711 ± 4	705 ± 19	827 ± 75

Таким образом, найденная корреляция между общим содержанием растворенных солей и длиной непрозрачной части ледяного слитка, получаемого при ННК водно-солевых растворов, с успехом использована для быстрого кристаллизационного определения общей минерализации природных вод. Обнаружена и объяснена взаимосвязь между внешним видом ледяного слитка и природой доминирующего в растворе аниона. Показано, что одновременно с определением общей минерализации можно без проведения химического анализа по внешнему виду получаемого ледяного слитка визуально оценить, какой из главных анионов (хлорид, сульфат, гидрокарбонат) доминирует в пробе воды.

2.5. Одновременное концентрирование и разделение микроэлементов в природной воде

К числу микроэлементов, содержание которых в природных водах должно быть строго нормировано, относится хром. Наиболее стабильными его формами являются высокотоксичный (ПДК = 0.05 мг/л) Cr(VI) и менее токсичный (ПДК = 0.5 мг/л) Cr(III). Т. к. загрязнители в экосистемах испытывают постоянные превращения, важно контролировать соотношение указанных форм хрома, которые могут одновременно присутствовать в воде.

Как было показано в разделе 2.3, при ННК природной воды даже при малой скорости кристаллизации в конце слитка образуется непрозрачный участок, протяженность которого увеличивается по мере возрастания скорости кристаллизации или степени минерализации воды. Авторами [45] впервые было обнаружено, что верхняя часть слитка, полученного при такой кристаллизации природной воды, после ее расплавления представляет собой суспензию. В жидкой фазе этой суспензии сконцентрированы растворимые в воде примеси, а в твердой по данным рентгеновского микроанализа содержатся кальций и кремний (рис. 2.16), при этом, в соответствии с результатами рентгенофазового анализа, эта твердая фаза состоит из карбоната кальция в форме кальцита (рис. 2.17).

Описанная особенность ННК была использована для одновременного концентрирования и разделения разных форм хрома. В частности, показано, что смесь Cr(III) и Cr(VI), концентрируясь вместе с основными компонентами природной воды, разделяется на Cr(III), который, по-видимому, образует твердый раствор с осадком и входит

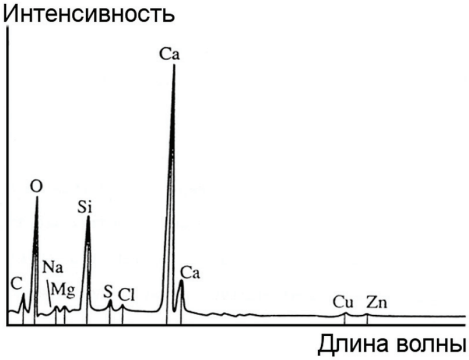

Рис. 2.16. Рентгеновский спектр осадка, полученного после центрифугирования суспензии (концентрата) и последующего его высушивания

в его состав, и Cr(VI), остающийся в жидкой части концентрата. После разделения концентрата на твердую и жидкую фазы центрифугированием и растворения осадка в минеральной кислоте удается раздельно определять Cr(III) и Cr(VI). Для этого можно использовать фотометрическую методику, основанную на известной цветной реакции Cr(VI) с дифенилкарбазидом, например, изложенную в [46], или же непосредственно определять хром в каждой части концентрата при помощи ААС. Последний вариант предпочтителен, так как не требует дополнительной химической обработки концентрата (в частности, окисления Cr(III) до Cr(VI) или введения реагентов).

При изучении влияния соотношения разных форм хрома на результаты его определения в природную воду, не содержащую хром, вводили Cr(III) в диапазоне его концентраций от 0.04 до 1.6 мг/л и Cr(VI) – от 0.07 до 25 мг/л; соотношения указанных форм хрома

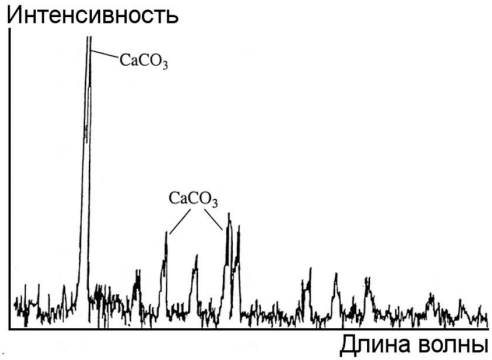

Рис. 2.17. Дифрактограмма осадка, полученного после центрифугирования суспензии (концентрата) и последующего его высушивания

Таблица 2.11. Результаты проверки методики ААС определения Cr(III) и Cr(VI) при разном их соотношении после предварительной ННК природной воды

Cr(III), мг/л			Cr(VI), мг/л		
Введено, X_i	Найдено, Y_i	$Z_i = X_i/Y_i$	Введено, X_i	Найдено, Y_i	$Z_i = X_i/Y_i$
0.040	0.044	0.91	1.43	0.42	1.02
0.040	0.044	0.91	1.43	0.45	0.95
0.040	0.043	0.93	1.43	0.43	1.00
0.075	0.068	1.10	0.47	0.48	0.98
0.075	0.078	0.96	0.47	0.48	0.98
0.075	0.078	0.96	0.47	0.46	1.02
0.19	0.17	1.12	0.092	0.090	1.02
0.19	0.18	1.05	0.092	0.097	0.95
0.19	0.18	1.05	0.092	0.095	0.97
0.34	0.32	1.06	0.10	0.90	1.11
0.34	0.31	1.10	0.10	0.90	1.11
0.34	0.32	1.06	0.10	0.90	1.11
$Z_{ср} = 1.02$; $s_r = 0.08$ $t_{найд} = 0.79 < t(P = 0.95, n = 12) = 2.20$			$Z_{ср} = 1.02$; $s_r = 0.06$ $t_{найд} = 1.10 < t(P = 0.95, n = 12) = 2.20$		

колебались от 1 : 10 до 3 : 1. В исследуемых диапазонах концентраций характеристические коэффициенты распределения при ННК с удобной для оператора скоростью $f = 11$ мм/ч оказались равными 0.24 для Cr(III) и 0.26 для Cr(VI). Это согласуется со сделанным ранее выводом (разделы 2.2, 2.3) о близости коэффициентов распределения для разных примесей в одной и той же матрице. Проверку правильности и сходимости результатов, полученных с помощью ААС определения хрома после его предварительного кристаллизационного концентрирования, проводили на искусственных смесях по схеме “введено-найдено”. Результаты такой проверки приведены в табл. 2.11. (О способах оценки систематической и случайной погрешностей см. раздел 9). Из таблицы видно, что разное соотношение Cr(III) и Cr(VI) практически не влияет на погрешность анализа; при этом систематические погрешности

незначимы, а случайные характеризуются значениями s_r, допустимыми при определении малых содержаний примесей.

Таким образом, ННК природной воды оказалась удобной для концентрирования и разделения разных форм хрома. Этот метод, проводимый при пониженной температуре и исключающий использование реагентов, обеспечивает концентрирование Cr(III) и Cr(VI) и затрудняет их взаимный переход.

Литература

1. Kubota T., Suzuki K., Okutani T. // Talanta. – 1995. – **42**, No 7. – P. 949.
2. Алисейчик В.В., Бланк А.Б., Васецкая Л.В. // Химия и технология воды. – 1992. – **14**, №9. – С. 674.
3. Kobayashi L., Li G. // Anal. Chem. – 1964. – **36**, No 11. – P. 2197.
4. Экспериандова Л.П. Анализ особо чистых солей и монокристаллов с кристаллизационным концентрированием примесей из водно-солевых растворов эвтектического состава: // Дис. канд. хим. наук. – Харьков. – 1983. – 189 с.
5. Бланк А.Б. Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования. – Москва: Химия, 1986. – 184 с.
6. Киргинцев А.Н., Исаенко В.А., Кисиль И.И., Бланк А.Б., Прохоров Л.А., Пыльнева Н.А. Управляемая кристаллизация в трубчатом контейнере. – Новосибирск: СО Наука, 1978. –255 с.
7. Halde R. // Water Res. – 1980. – **14**, No 6. – P. 575.
8. Frank van der Ham, Marcelo Martins Seckler and Geert Jan Witkamp // Chemical Enguneerin and Processing. – 2004. – **43**, No 2. – P. 161.
9. Watanabe K., Muto Y. and Mizoguchi M. // Crystal Growth & Design. – 2001. – **1**, No 3. – P. 207.
10. Wang Y., Regel L.L. and Wilcox W.R. // Crystal Growth & Design. – 2002. – **2**, No 5. – P. 453.
11. Smith G.H., Tasker M.P. // Anal. chim. acta. – 1965. – **33**, No 5. – P. 559.
12. Киргинцев А.Н., Шавинский Б.М. // Изв. АН СССР Сер. хим. – 1970. – №10. – С. 2181.
13. Shapiro J. // Science. – 1961. – **133**, No 3470. – P. 2063.

14. Sloan G.L. // Anal. Chem. – 1996. – **38**, No 12. – P. 1805.

15. Киргинцев А.Н., Исаенко Л.И., Исаенко В.А. Распределение примесей при направленной кристаллизации. – Новосибирск: СО Наука, 1977. – 256 с.

16. Бланк А.Б., Эксперианда Л.П. // Журн. прикл. химии. – 1979. – **53**, №8. – С. 2102.

17. Киргинцев А.Н., Шавинский Б.М. // Изв. АН СССР Сер. хим. – 1969. – №8. – С. 1646.

18. Киргинцев А.Н., Якоби Н.Я., Шавинский Б.М. // Изв. АН СССР Сер. хим. – 1971. – №10. – С. 2318.

19. Киргинцев А.Н., Шавинский Б.М. // Журн. физич. химии. – 1968. – **42**, №7. – С. 1816.

20. Фокина И.И., Эксперианда Л.П., Бланк А.Б. // Вестник Харьковск. ун-та. Химия. – 1998. – Вып. 2, №420. – С. 93.

21. Eksperiandova L.P., Fokina I.I., Ivkova T.I., Blank A.B. // J. Trace & Microprobe Techn. – 2001. – **19**, No 1. – P. 71.

22. Eksperiandova L.P., Blank A.B., Fokina I.I. et al. // Anal. Chim. Acta. – 1999. – **396**, No 2–3. – P. 317.

23. Справочник по физико-химическим свойствам воды. В 2-х томах. – Москва: Наука, 1989. – **1.** – 365 с.

24. Eksperiandova L.P., Shcherbakov I.B. // J. Sol. Chem. – 2006. – **35**, No 8. – P. 1075.

25. Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Т. Растворимость неорганических веществ в воде. – Ленинград: Химия, 1972. – 248 с.

26. Eksperiandova L.P., Blank A.B., Fokina I.I. // Fresenius' J. Anal. Chem. – 1998. – **361.** – P. 287.

27. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – Москва: АН СССР. – 1957. – 182 с.

28. ГОСТ 18164-72. Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка.

29. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – Москва: Химия, 1973. – 376 с.

30. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1977. – 541 с.

31. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. – Київ: Либідь, 1996. – 270 с.

32. Чубаров В.Н. Методы геофизики в гидрогеологии и инженерной геологии. – Москва: Недра, 1985. – 245 с.

33. Экспериандова Л.П., Щербаков И.Б., Васюков А.Е. // Журн. аналит. химии. – 2005. – **60**, №10. – С. 1110.

34. Експеріандова Л.П., Щербаков І.Б., Васюков А.Є. Спосіб визначення загальної мінералізації води / Патент №74735, Бюл. №1 від 16.01.2006.

35. Экспериандова Л.П. // 32-я Годичная сессия РАН (в рамках Всероссийской конференции “Химический анализ”). Тезисы докладов. – Москва. – 2008. – С. 14.

36. www.ecoinstrument.com.ua

37. www.vitawater.ru/aqua/hydro/mineral.shtml

38. www.nbuv.gov.ua/portal/natural/Skns/2009/articles/09gvgmpc.htm

39. Экспериандова Л.П., Степаненко Н.А., Щербаков И.Б. // Наукова конференція присвячена 100-річчю з дня народження І.В. П’ятницького. Тези доповідей. – Київ. – 2010. – С. 98.

40. ГОСТ 4151-72. Вода питьевая. Методы определения общей жесткости.

41. ГОСТ 4389-72. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов.

42. ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов.

43. www.akvariumi.com.ua/index.php/cPath/194_193

44. www.yos.com.ua

45. Экспериандова Л.П., Фокина И.И., Бланк А.Б., Гребенюк Н.Н. // Журн. аналит. химии. – 2001. – **57**, №3. – С. 240.

46. Панталер Р.П., Ивкова Т.И. // Физика и химия кристаллов. – Харьков: ВНИИ монокристаллов. – 1977. – С. 124.

Глава 3
Особенности рентгенофлуоресцентного анализа растворов функциональных материалов и сточных вод их производства

3.1. Методы определения микроэлементов в водных средах

Как уже отмечалось, одним из источников загрязнения природных водоемов являются сточные воды производства ФМ. В силу особенностей современного производства в водах нужно определять широкую гамму микроэлементов, в том числе относящиеся к 1-му и 2-му классу опасности, в частности, Hg, Cd, Pb, Zn, Cr, Fe, Co, Cu, Ni, Se, As, Bi, Zr, Y, Sr, Ba, а также серебро, которое является оксидантом и угнетает функционирование гидробионтов в природных водах.

Чувствительных и экономичных многоэлементных методик анализа водных растворов сравнительно немного, и они разработаны для ограниченного круга элементов. Результаты изучения обширной литературы, в том числе, обзорные статьи [1–13], монографии и сборники [14–18], позволили выявить основные современные тенденции способов аналитического контроля вод. Анализ около 700 литературных ссылок позволил построить диаграмму (рис. 3.1), из которой видно, что из методов определения токсичных примесей в воде почти в половине работ используют электрохимические и спектрофотометрические методы. Но при этом даже самые современные приборы во многих случаях не обеспечивают достаточно чувствительного и селективного определения токсичных примесей в воде. Именно поэтому, как правило, требуется предварительная подготовка пробы, включающая концентрирование исследуемых микрокомпонентов. Из этой же диаграммы следует, что РФА водных

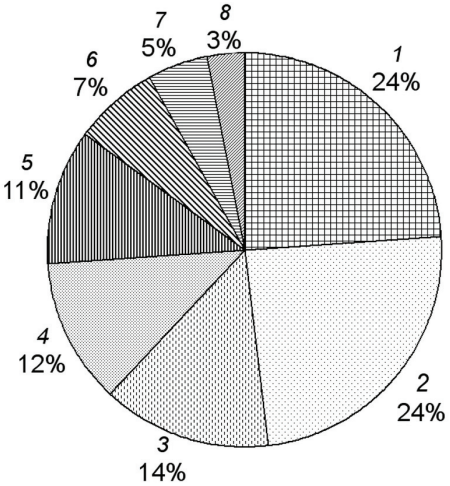

Рис. 3.1. Распределение публикаций по методам определения токсичных элементов в водах: *1* – электрохимические, *2* – спектрофотометрические и фотометрические, *3* – атомно-абсорбционный (пламенный), *4* – атомно-эмиссионные, *5* – атомно-абсорбционный (электротермический), *6* – масс-спектрометрический, *7* – рентгенофлуоресцентный, *8* – другие. В % указана частота цитирования

сред не получил широкого применения. Однако он заслуживает особого внимания с точки зрения его применимости в рутинном и экспрессном многоэлементном анализе воды, поскольку позволяет определять широкий круг элементов, пригоден для неразрушающего многоэлементного анализа и легко поддается автоматизации. Интересно отметить, что из 130 публикаций, посвященных рентгенофлуоресцентному анализу, около 40% работ относятся к анализу растворов.

3.2. Пробоподготовка в рентгенофлуоресцентном анализе растворов

Рентгенофлуоресцентный анализ является точным, избирательным, экспрессным и универсальным методом. Однако он недостаточно чувствителен для определения примесей на уровне их ПДК в воде. Чтобы снизить пределы определения РФА прибегают к предварительному концентрированию исследуемых примесей [19]. Следует вспомнить, что в РФА проба, специально подготовленная для проведения анализа, называется излучателем; такая проба считается пригодной для выполнения роли излучателя, если она отличается радиационной устойчивостью, а также если ее рабочая поверхность предельно ровная и гладкая. Поскольку длины волн рентгеновского излучения соизмеримы с межатом-

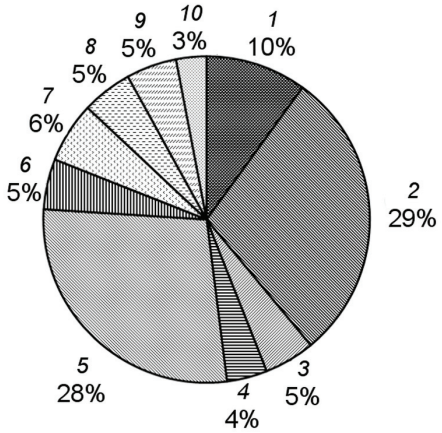

Рис. 3.2. Излучатели для рентгенофлуоресцентного анализа твердых и жидких объектов: *1* – порошки свободной насыпки, *2* – прессовки, *3* – пленки напыленные, *4* – переплавленные, *5* – сплавленные с флюсом, *6* – неразрушенные твердые, *7* – непосредственно жидкие, *8* – квазитвердые, *9* – пленки высушенные, *10* – пленки полимерные. В % указана частота использования данного типа излучателя

ными расстояниями в кристаллических решетках, искривления или шероховатости могут экранировать или рассеивать характеристическое рентгеновское излучение и приводить к существенным погрешностям. Поэтому для минимизации связанных с этим случайных погрешностей особое внимание необходимо уделять стадии пробоподготовки – изготовлению наиболее подходящего и правильного излучателя.

Из диаграммы (рис. 3.2), построенной по данным обзоров [20, 21] и справочников [22, 23], видно, что РФА жидких проб (секторы *7–10*) посвящено всего около 20% работ: непосредственно жидкие (прямой РФА жидкостей), квазитвердые, пленки высушенные и полимерные. Непосредственный РФА водных растворов (*7*) не нуждается в предварительной пробоподготовке. Тем не менее, он используется редко из-за нежелательного появления газовых пузырьков и прогиба майларовой или полипропиленовой пленки, затягивающей окно кюветы, что приводит к изменению расстояния между поверхностью пробы и детектором, либо требует использования кювет специальной конструкции. Поэтому жидкие образцы перед рентгенофлуоресцентным анализом тем или иным способом стараются перевести в твердое состояние. Самый простой и широко используемый метод пробоподготовки – высушивание на фильтре (*9*). Отмеренный объем пробы наносят на бумажный или целлюлозный фильтр заданных формы и площади и упаривают растворитель досуха. Зачастую на фильтре

собирают и высушивают образовавшийся в результате аналитической реакции осадок или осуществляют сорбцию с последующим фильтрованием сорбата. Однако результаты анализа с использованием таких излучателей почти всегда искажены “хроматографическим” эффектом, заключающемся в неоднородности распределения определяемого элемента по всей площади излучателя. Кроме того, шероховатости и неровности поверхности, которые всегда присущи фильтрам и частицам сорбата, приводят к увеличению доли рассеянного излучения и снижают контрастность аналитического сигнала. Гладкой рабочей поверхностью обладают стекловидные излучатели (*5*), которые получаются при сплавлении твердой пробы со стеклообразующим веществом – флюсом. Но этот метод трудоемок и не пригоден для анализа водных растворов. Наиболее перспективный путь – изготовление полимерных пленочных излучателей, имеющих малую толщину (*10*). Однако большинство полимеров растворимы только в органических растворителях, а число водорастворимых полимеров ограничено.

Известно, что в РФА градуировочная характеристика зависит от толщины образца [24]. В случае “толстого” (или насыщенного) излучающего слоя толщина излучателя не влияет на интенсивность спектральной линии I_A, но на нее влияет химический состав и физическое состояние компонентов анализируемого образца (матричный эффект):

$$I_A = BC_A / \sum \alpha_{A/i} C_i \ , \qquad (3.1)$$

где B – коэффициент пропорциональности, $\alpha_{A/i}$ – массовый коэффициент ослабления аналитической линии определяемого элемента на i-м компоненте, C_A и C_i – массовые доли определяемого и сопутствующих элементов.

Из формулы (3.1) видно, что для “толстого” образца в общем случае градуировочная зависимость не является линейной. Если толщина слоя настолько мала, что можно пренебречь поглощением в нем первичного и вторичного излучений, то градуировочная зависимость описывается уравнением прямой (3.2), и влияния химического состава пробы на интенсивность аналитической линии практически не будет.

$$I_A = BC_A \qquad (3.2)$$

В образцах промежуточного (ненасыщенного) слоя градуировочная зависимость выражается уравнением (3.3). В этом случае сигнал не зависит от сопутствующих примесей, но для получения воспроизводимых результатов необходимо строго соблюдать постоянство толщины излучателей.

$$I_A = Bd_A C_A \tag{3.3}$$

Таким образом, для обеспечения правильных и точных результатов предпочтительными являются излучатели с тонким или ненасыщенным слоем. В случае же толстых излучателей для нивелирования матричного эффекта необходимым условием является строгое соблюдение тождественности химического состава анализируемой пробы и эталона, что зачастую невыполнимо.

3.3. Сочетание методов концентрирования с рентгенофлуоресцентным анализом воды. Квазитвердые излучатели

Как уже отмечалось, РФА не отличается высокой чувствительностью, поэтому для снижения его пределов определения следует прибегать к предварительному концентрированию. На основании анализа 700 литературных ссылок, упомянутых в разделе 3.1, выяснилось, что более их половины посвящено методикам с предварительным концентрированием примесей. Среди методов предварительного концентрирования, используемых для различных методов анализа воды, чаще всего используют сорбцию (37% публикаций), в ряде работ применяется экстракция (16%), генерация летучих гидридов (12%), хроматографическое разделение (13%). На рис. 3.3 показана частота использования разных видов предварительного концентрирования при проведении только РФА, оцененная из тех же данных.

Простейшими являются варианты концентрирования путем фильтрования (*2*) и выпаривания растворов на подложке (*1*), а также менее простые, но широко применяемые для этой цели осаждение, соосаждение (*3*) [25, 26] и сорбция (*4*) [27]. Но излучатели, полученные с их помощью, обладают шероховатой пористой поверхностью, и им трудно придать форму, удобную для РФА; это отрицательно сказывается на погрешности результатов анализа. Большое чис-

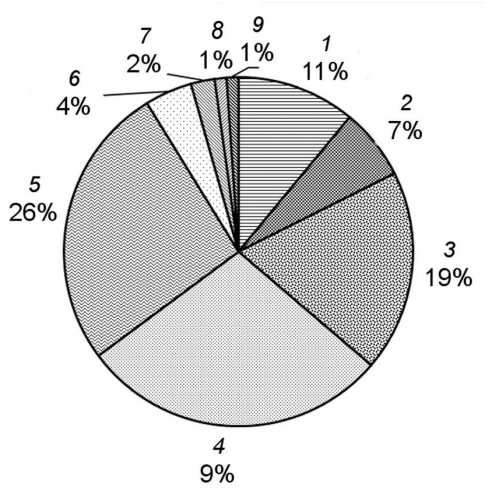

Рис. 3.3. Концентрирование перед рентгенофлуоресцентным анализом жидкостей: *1* – выпаривание, *2* – фильтрование, *3* – осаждение, соосаждение, *4* – сорбционное, *5* – экстракционное, *6* – направленная кристаллизация, *7* – ионообменное, *8* – электрохимическое, *9* – другие методы. В % указана частота использования данного вида концентрирования

ло работ посвящено РФА с предварительным экстракционным концентрированием определяемых элементов в виде различных комплексных соединений (*5*) [28, 29]. Излучатели получают выпариванием органического растворителя на подходящей подложке [30] или изготовлением из экстракта полимерной пленки, например, на основе хлорина [31]. Описана экстракция определяемых элементов из водных растворов расплавами легкоплавких органических веществ (в частности, алифатическими карбоновыми кислотами с C_{17}–C_{20}), которые загустевают при комнатной температуре [32]. Такие затвердевшие экстракты могут быть прямо использованы в качестве излучателей. Иногда для концентрирования примесей из растворов применяют их электроосаждение на графитовой подложке (*8*) [33] или ионный обмен (*7*).

Непосредственный РФА жидкостей, как отмечалось в разделе 3.2, не нуждается в специальной пробоподготовке, но, кроме перечисленных в разделе 3.1 недостатков, неудобен, т. к. требует мастерства оператора и использования рентгеновских спектрометров со строго горизонтальным расположением пробы. Указанных трудностей удается избежать с помощью различных приемов, существенно повышающих вязкость жидкости. Описанные в литературе способы получения таких излучателей немногочисленны и достаточно сложны. Так, при анализе щелочных растворов

для соблюдения необходимой кислотности предложено добавлять рассчитываемые каждый раз количества смеси амилопектина и этиленгликоля [34], а к мазуту добавлять предельный углеводород эйкозан, делающий пробу при комнатной температуре твердой [35]. Описано капсулирование жидких проб в легкоплавкую органическую матрицу [36, 37]. Иногда прибегают к замораживанию пробы жидким азотом [36, 38]. Особое место в пробоподготовке жидкостей занимает изготовление из анализируемого раствора тонкой полимерной пленки. Хочется подчеркнуть, что рассмотренные приемы громоздки, и, как правило, не отличаются универсальностью.

Поскольку, как отмечалось в разделе 2, концентратом после ННК воды является небольшой объем водного раствора, представляется удобным сочетание РФА с этим видом концентрирования. Из концентрата, полученного добавлением к ледяному слитку отмеренного объема горячей воды, готовят подходящий излучатель и затем его анализируют. Представляется также, что наиболее подходящими в этом случае являются так называемые квазитвердые[1] излучатели, представляющие собой псевдотвердые массы, получаемые введением в пробу специального загустителя. К таким излучателям можно отнести, в частности, концентрированные гели и аморфные полимерные массы. Особенности их изготовления и свойства будут рассмотрены в следующем разделе.

3.3.1. Гелеобразные излучатели

Как уже упоминалось, непосредственный РФА растворов прост, но он неудобен и отягощен погрешностями. В НТК “Институт монокристаллов” для анализа водных проб небольшого объема (~ 2 мл) были разработаны простые и универсальные квазитвердые гелеобразные излучатели на основе желатина или агар-агара [39, 40]. Техника изготовления квазитвердых излучателей, схематически изображенная на рис. 3.4, очень проста. К 2 мл анализируемого водного раствора непосредственно добавляют навеску сухого желатина (0.25 г) или агар-агара (0.05 г), после легкого нагревания смесь переносят в кювету-формообразователь подходящих размеров, выполненную из гидрофобного материала, например, из фторопласта (для рентгеновского спектрометра СПАРК-1, ис-

[1] термин, предложенный в свое время автором настоящей монографии применительно к излучателям для РФА

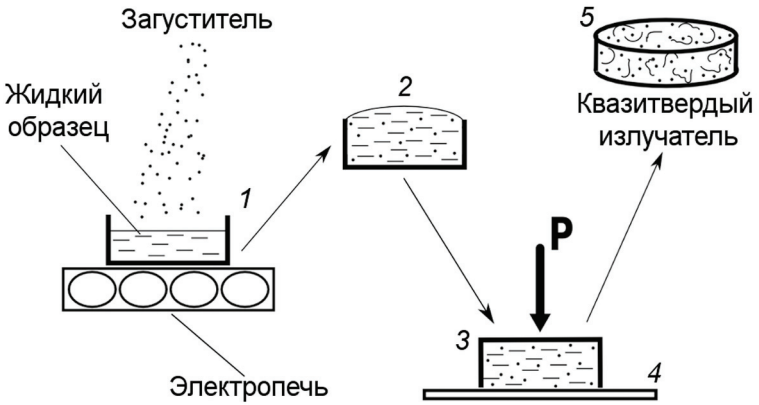

Рис. 3.4. Схема изготовления квазитвердого излучателя. *1* – кювета с анализируемым раствором, *2* – кювета с застывающим гелем, *3* – перевернутая кювета, придавленная грузом, *4* – формировочная поверхность, *5* – готовый излучатель

пользуемого в данных исследованиях, диаметр кюветы ≈ 10 мм). Кювету с застывающим гелем переворачивают на гидрофобную пленку, лежащую на гладкой поверхности, придавливают и оставляют до окончательного застывания. Рабочая поверхность такого излучателя тождественна шероховатости формирующей пленки, которая соответствует полированной (показатель шероховатости по ГОСТ 2789-73 [41] $R_Z \leqslant 0.5$ мкм). Получаемые квазитвердые излучатели представляют собой компактную вязко-упругую массу, они принимают форму кюветы, в которой застывают и сохраняют эту же форму даже после извлечения из кюветы. Поэтому такой прием пробоподготовки с успехом может быть применен в РФА растворов.

Несмотря на большое практическое значение, *желатиновые гели и их свойства* до настоящего времени изучены недостаточно полно. В соответствии с имеющимися представлениями, в процессе гелеобразования в растворах желатина происходит конкуренция между внутри- и межмолекулярными взаимодействиями [42, 43]. Изучение гелеобразования в водно-желатиновых системах разными авторами проводилось методами рентгеновской дифракции [44], калориметрии [45–47], измерения угла вращения плоскости поляризации [48], вязкости [49, 50]. Эти авторы, показывая, что процесс образования желатинового геля является двухступенчатым

и протекает с образованием промежуточной метастабильной фазы, приводят температуры соответствующих переходов, которые различаются между собой и плохо воспроизводятся для других образцов желатина. Поэтому в ходе изучения квазитвердых излучателей возникла необходимость провести исследование желатина одной и той же партии, из которого в дальнейшем планируется изготовление гелеобразных излучателей.

Поскольку формирование геля сильно растянуто во времени (при 20°С процесс полностью заканчивается через 7 суток [51]), а сами гели могут быть быстро и, главное, обратимо расплавлены [48, 52], в исследовании бóльшее внимание уделялось рассмотрению процессов плавления, а не образования геля. Из табл. 3.1 можно видеть, что гели остаются упругими в широких диапазонах кислотности анализируемого раствора и концентраций гелеобразующего вещества. Установлено, что добавки посторонних солей, в частности, CsI (0.1–0.3 г) и KCl (0.1–0.2 г) не влияют на качество геля, что очень важно при РФА концентратов, полученных после ННК более концентрированных водно-солевых растворов.

Фазовые переходы в гидратированных биоколлоидных системах, к которым относится желатиновый гель, сопровождаются

Таблица 3.1. Влияние условий изготовления гелеобразных гелей на их качество

Содержание желатина или агар-агара, мас.% (pH 7)		Качество геля	pH анализируемого раствора (10 мас.% желатина)	Качество геля
Желатин	Агар-агар			
4	0.5	Плохо застывает	0.5	Не застывает
5	1	Гель хороший	1	Гель хороший
9	2	Гель хороший	5	Гель хороший
13	3	Гель хороший	10	Гель хороший
14	10	Плохо набухает	12	Плохо застывает

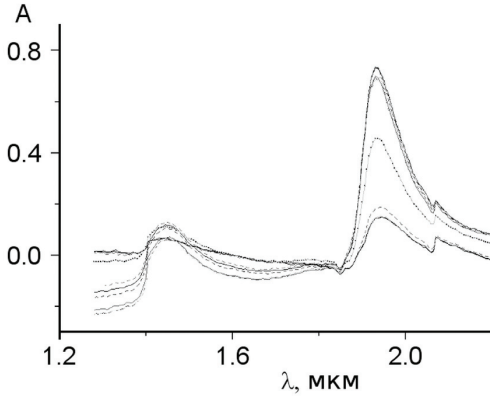

Рис. 3.5. Спектры поглощения 10%-ного геля желатина в ближней ИК области при разных температурах в интервале от 15 до 36°С (толщина термостатированного слоя 50 мкм)

образованием или разрушением при определенной температуре водородных связей и соответствующими изменениями состояния воды. Это, естественно, должно проявиться в изменении полос ИК спектров, связанных с колебаниями гидроксильных групп. Однако в традиционной ИК области (4000–400 см$^{-1}$) вследствие высокой интенсивности поглощения соответствующие полосы сливаются, давая одну широкую малоинформативную полосу, поэтому из спектра нельзя сделать какие-либо выводы о влиянии температуры на его форму. На рис. 3.5 представлены спектры поглощения в ближней ИК области свежеприготовленного желатинового геля при различных температурах, а на рис. 3.6 – зависимости светопоглощения (ΔA) геля при $\lambda_{max} = 1.4$ мкм от температуры [53]. Видно, что в интервале температур 24–26°С светопоглощение (оптическая плотность) геля увеличивается, а в интервале температур 30–33°С

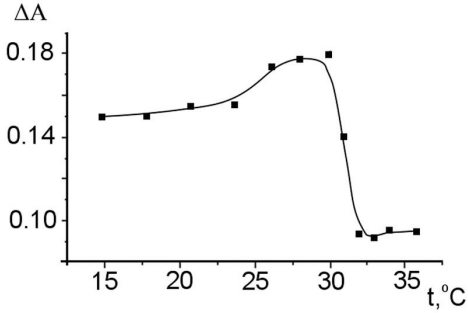

Рис. 3.6. Зависимость ΔA 10%-ного геля от температуры, где $\Delta A = (A_{\lambda = 1.4\ мкм} - A_{\lambda = 1.8\ мкм})$ в ближней ИК области

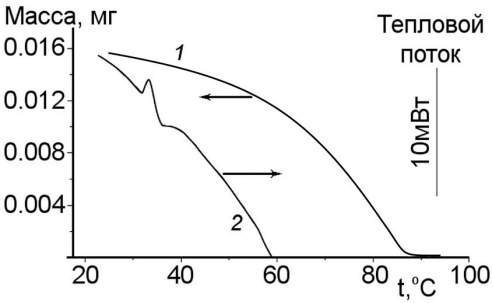

Рис. 3.7. Термогравиметрический анализ (ТГА) – кривая *1* и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – кривая *2* при исследовании 10%-ного водного геля желатина

происходит резкое снижение ΔA. По-видимому, при 24–26°С образуется новая метастабильная (непрозрачная) фаза, а при температурах 30–33°С – начинается плавление геля. Результаты измерений постаревшего в течение 5 суток геля показали, что он стал прозрачнее (ΔA уменьшилось вдвое), но характер температурных переходов остался прежним.

Наличие обнаруженных переходов подтвердились результатами термического анализа [54] (рис. 3.7). На кривой ТГА резких изменений массы в точках переходов не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии химических превращений с выделением летучих продуктов. На ДСК термограмме, снятой при нагревании геля в открытом тигле, отчетливо видны два скачка. Один – экзотермический (образование метастабильной структуры), другой – эндотермический (плавление геля). Подобные два максимума наблюдали также авторы [50] на графиках зависимости теплоемкости желатиновых гелей от температуры и при исследовании тепловой денатурации проколлагена. Следует заметить, что для системы, нагреваемой в тех же условиях в закрытом тигле, метастабильное состояние не наблюдается, вероятно, из-за повышения давления в замкнутой системе, препятствующего такому фазовому переходу.

Авторы работ [46, 47, 55] и классики в области исследования свойств желатина [50, 56], объясняют механизм фазовых превращений обратимым переходом клубок–спираль. Это согласуется с мнением авторов, изучавших свойства желатиновых гелей методом ЯМР [57], которые показали, что макромолекула желатина в нерасплавленном состоянии находится в виде развернутой цепи (спирали); при нагревании до плавления она сворачивается сначала в “протекаемый”, а затем в “непротекаемый” клубок. Обычно такие превращения

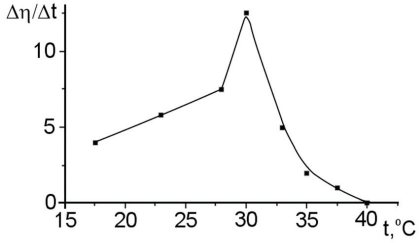

Рис. 3.8. Зависимость дифференциальной приведенной вязкости желатинового геля от температуры при кислотности (pH = 6), соответствующей минимальной вязкости

сопровождаются изменением водородных связей внутри макромолекул или между ними, и это изменение отражается на форме спектра водно-желатинового геля в ближней ИК области (см. рис. 3.5).

Поскольку желатин является полиамфолитом, вязкость его растворов должна зависеть от pH [56]. Действительно, как показали данные вискозиметрического титрования при разных pH и температурах, наблюдается изменение вязкости вблизи 28 и 30°C, что дает основание рассматривать плавление геля, как двухступенчатый процесс (рис. 3.8). Вероятно, такое поведение связано с изменением баланса сил электростатической и неэлектростатической природы, влияющих на форму и размеры макромолекул.

Известно, что строение желатинового геля представляет собой спиралевидные макромолекулы, которые могут находиться как в одиночном состоянии (α-форма), так и в виде закрученных двойных (β-форма) и тройных (γ-форма) коллагеноподобных структур, при этом отдельные участки спиралей связаны друг с другом водородными связями [50, 55]. За счет образования таких коллагеноподобных спиралей формируется сетка геля, в пустотах которой располагается растворитель. Для повышения прочности сетки или увеличения теплоты плавления некоторые авторы прибегали к “сшиванию” молекул желатина при помощи хинона, хинина [52], бензохинона [45].

Исследования, проведенные в НТК “Институт монокристаллов”, показали, что добавки 2% хингидрона к 10%-ному раствору желатина приводят к двукратному увеличению динамической вязкости (с $1 \cdot 10^6$ до $2 \cdot 10^6$ Па·с), оцененной по модифицированному в процессе работы методу “падающего шарика” [58]. За поверхность опускаемого в гель стального шарика под фиксированной нагрузкой и за фиксированное время принимали поверхность полусферического конца штока; опускание штока прекращали при достижении глубины, равной радиусу его кривизны. Т. к. желати-

новые гели при их образовании, вследствие потери молекулами подвижности, переходят из состояния упруго-вязкой жидкости в состояние упругого тела [49], их *реологические свойства* правильнее было бы характеризовать суммарным показателем вязкости и упругости [58]. Из опытов по определению такого показателя, выражаемого в граммах Валента, следует, что желатиновые гели с добавками хингидрона (635 г Валента) имеют почти вдвое бóльшую механическую прочность, чем чистые гели (375 г Валента). При использовании желатиновых гелей для РФА важно, чтобы они, кроме механической прочности, обладали еще радиационной и термической стойкостью. Последнее особенно важно, т. к. низкая температура плавления может служить препятствием для применения желатиновых гелей в РФА, выполняемом при большой экспозиции или мощности рентгеновского излучения. Добавки хингидрона положительно влияют и на эти качества излучателя. Так, температура размягчения хингидронно-желатинового геля, определенная при нагревании образца в U-образной трубке (согласно ГОСТ 26185-84 [57]), по сравнению с чисто желатиновым гелем увеличивается с 35 до 75°С. Время, после которого начинается размягчение геля под действием рентгеновского излучения ($I = 20$ мА, $U = 25$ кВ), возрастает с 60 до $\gg 400$ с. При этом добавка хингидрона не влияет на интенсивность аналитического сигнала при рентгенофлуоресцентных измерениях. Наблюдение срезов гелей под микроскопом (БИОЛАМ) при 100-кратном увеличении показало, что выделения газовых пузырьков (радиолиз) под действием рентгеновского излучения не происходит.

Таким образом, оптимальными условиями для получения желатиновых излучателей являются: pH = 1–10, содержание желатина и хингидрона 10 и 2 мас.%, соответственно, температура загустевания ниже, чем температура первого фазового перехода, равная 24°С. О хорошем качестве желатиновых излучателей свидетельствуют небольшие значения случайной суммарной погрешности сходимости при измерении рентгеновской флуоресценции модельной примеси меди, оцененные из n опытов; указанная погрешность по F-критерию (см. раздел 9) незначимо отличаются от расчетной и инструментальной погрешности счета импульсов (табл. 3.2).

Известно, что желатин набухает, растворяется и проявляет способность к гелеобразованию только в воде или однофазных вод-

Таблица 3.2. Качество гелеобразных водных излучателей на основе желатина (рентгенофлуоресцентное определение 10 мг/мл меди)

Спектрометр	n	s_r	$s_{r,1}$	$s_{r,2}$	$s_r^2/s_{r,1}^2$	$s_r^2/s_{r,2}^2$	$F(P,f=n-1)$
VRA-30	5	0.008	0.005	0.007	2.6	1.3	5.0
СПАРК-1	6	0.04	0.01	0.03	16	1.8	4.3
СПЕКТРО-СКАН	7	0.05	0.01	0.04	25	1.6	3.9

s_r – суммарная погрешность измерения;

$s_{r,1}$ – расчетная погрешность счета импульсов в соответствии с распределением Пуассона ($s_{r,1} = \sqrt{I}/I$, где I число импульсов, которые для VRA-30 и СПАРК-1 составляли 40000 и 8000);

$s_{r,2}$ – инструментальная погрешность сходимости, получаемая при повторных измерениях одного и того же излучателя

но-органических системах. Однако авторам [59] удалось из гексана или изооктана и небольшого количества водного раствора желатина с добавками ПАВ (ди-2-этилгексилсукцинат натрия) получить *органогель*, имеющий температуру плавления, превышающую температуру плавления чистого желатинового геля. Исследователями НТК "Институт монокристаллов" показано, что такие органогели в виде эмульсии, стабилизированной желатином и поверхностно-активным веществом, образуются во многих органических растворителях с использованием широкого круга ПАВ [60]. В табл. 3.3 представлены изученные органогели, а также средние радиусы частиц эмульсии, соответствующие различным типам органогелей. Установлено, что радиус частиц эмульсии зависит от природы ПАВ (см. табл. 3.3) и коррелирует с его гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ), который легко можно заранее рассчитать из справочных данных.

Процесс стабилизации органогеля, по-видимому, состоит в том, что макромолекулы желатина адсорбируются на границе раздела фаз [61], а молекулы ПАВ своими полярными группами ориентируются в сторону адсорбционных слоев желатина. Между группами возникают дополнительные связи [62], поэтому прочность межфазных слоев и время жизни элементарных капель увеличивается [51]. При охлаждении эмульсии, вероятно, как и в случае образования геля из водно-желатинового раствора, формируется сетка (каркас), в пустотах которой находится стабилизированная ПАВ эмульсия.

Таблица 3.3. Средний размер частиц желатиновых органогелей (мкм)

Раство-ритель	ПАВ*)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
н-Октан	60	<20	120	100	60	–	60	100	–	–	100
н-Гексан	–	20	150	160	–	–	55	80	–	–	60
Бутанол	–	40	60	–	40	40	10	–	80	–	60
Изоамиловый спирт	–	–	20	–	–	–	30	30	–	–	20
$CHCl_3$	–	–	–	–	–	–	–	130	–	–	60
CCl_4	200	–	300	–	–	–	20	150	–	35	60

*) 1 – Твин-80, 2 – Стеарокс, 3 – Сукцинол, 4 – Феноксол, 5 – Нонановая кислота, 6 – Гептановая кислота, 7 – Цетилпиридиний бромид, 8 – Олеат натрия, 9 – Проксанол, 10 – Неонол, 11 – Флотамин

Процесс образования частиц (капель) эмульсии радиусом r можно представить следующим образом. При встряхивании (ускорение g многократно изменяется по величине и знаку) плоская граница раздела фаз теряет устойчивость, начинает искривляться, от нее отрываются капли масла (радиусом $r_{крит}$) и распадаются на более мелкие. Так происходит до тех пор, пока движущая архимедова сила распада капель $F_{АРХ}$ не сравняется с силой лапласовского давления искривленной поверхности $F_{ЛАПЛ}$ (рис. 3.9). Можно по-

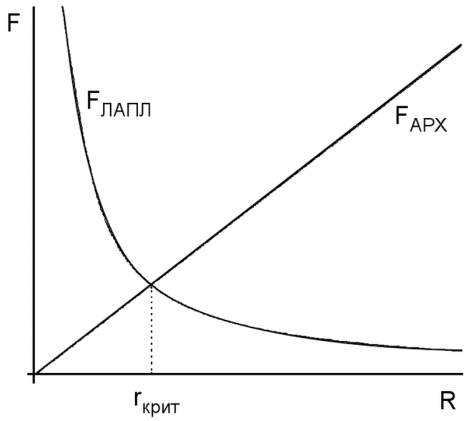

Рис. 3.9. Зависимость $F_{АРХ}$ и $F_{ЛАПЛ}$ от радиуса капли r

казать, что радиус образующихся капель обратно пропорционален ускорению и зависит от поверхностного натяжения σ на границе фаз и плотностей смешиваемых воды ρ_B и масла ρ_M:

$$r = \left[6\sigma / g\left|\rho_B - \rho_M\right|\right]^{1/2} \tag{3.4}$$

Скорость движения капель U под действием архимедовой силы при встряхивании с разумными значениями частоты $\nu = 3$ с$^{-1}$ и амплитуды $L = 0.2$ м зависит от радиуса капель и вязкости η:

$$U = 2/9\left(g\left|\rho_B - \rho_M\right| r^2\right) \Big/ \eta \tag{3.5}$$

При $r = 2 \cdot 10^{-5}$ м, $\eta = 1.002$ Па скорость U составляет $1.024 \cdot 10^{-3}$ м/с. Отсюда следует, что при размерах капель 2.10^{-5} м за время 10^{-2} с происходит разбивание капель, а за 10 с – их равномерное распределение в воде (при высоте и диаметре сосуда для встряхивания – 1 см). Таким образом, энергичного ручного встряхивания закрытого бюкса с несколькими миллилитрами водно-органической смеси в течение 10–15 с вполне достаточно для образования стабильной эмульсии.

Проверку пригодности органогелевых излучателей для РФА производили на примере наиболее представительных эмульсий, сравнивая случайные погрешности сходимости s_r при измерении интенсивности рентгеновской флуоресценции модельной примеси меди, оцененные из числа опытов n (табл. 3.4). Оказалось, что размеры частиц влияют на погрешность рентгеноспектральных измерений подобно влиянию размера частиц при проведении РФА порошков: погрешность тем больше, чем крупнее частицы. А поскольку размер частиц связан с ГЛБ применяемого ПАВ, это позволяет предварительно выбрать систему, которая лучше подходит для последующего РФА.

Полученные результаты послужили основой для изготовления квазитвердых органогелевых излучателей из органических экстрактов после экстракционного концентрирования определяемых микроэлементов.

Для градуировки РФА при работе с гелеобразными излучателями наиболее простыми и удобными являются методы внешнего и внутреннего стандарта, поскольку в процессе изготовления

Таблица 3.4. Качество желатиновых эмульсий на основе различных ПАВ и растворителей (рентгенофлуоресцентное определение 10 мг/мл меди)

Эмульсия	n	r, мкм	s_r
ЦПБ – Бутанол	6	10	0.06
ЦПБ–CCl_4	8	20	0.09
Олеат Na–Изо-амиловый спирт	6	30	0.03
Неонол–CCl_4	11	35	0.08
Флотамин–$CHCl_3$	10	60	0.11
Феноксол–Октан	7	100	0.12
Сукцинол–Гексан	9	150	0.13
Олеат Na–CCl_4	5	150	0.16
Твин-80–CCl_4	9	200	0.33

излучателя всегда в градуировочный раствор можно ввести необходимую добавку.

Таким образом, на основании проведенных исследований предложены простые способы подготовки жидких проб к РФА, основанные на получении квазитвердых гелеобразных излучателей из водных и органических растворов. Дериватографическое и калориметрическое исследования желатиновых гелей, полученных из водных растворов (в частности, из концентрата примесей после ННК), позволили выбрать оптимальные условия их изготовления. При помощи реологических исследований установлено, что вязкость и термостойкость желатинового геля увеличивается, если в излучатель добавить небольшое количество хингидрона, который не влияет на величину аналитического сигнала и предотвращает размягчение геля во время РФА.

Чтобы изготовить квазитвердый излучатель из органического раствора (например, из органического экстракта, содержащего определяемые элементы), предложен простой способ изготовления из него органогеля на основе желатина с добавкой ПАВ. Оказалось, что величина погрешности РФА с применением такой пробоподготовки связана с размерами частиц эмульсии: погрешность тем больше, чем крупнее частицы. Размер последних коррелирует

с гидрофильно-липофильным балансом применяемого ПАВ. Известные из справочной литературы численные значения указанного баланса могут быть использованы для предварительной оценки погрешности измерений.

3.3.2. Стекловидные излучатели на основе сахарозы

Известно, что излучатели для РФА в виде стекловидных отливок имеют наиболее гладкую и воспроизводимую рабочую поверхность [21, 63]. Поэтому актуальной аналитической задачей является разработка простого и удобного способа изготовления из водного раствора (в частности, из концентрата после ННК) квазитвердого излучателя, по своим параметрам приближающегося к классическим стекловидным излучателям, характеризующимся высоким качеством рабочей поверхности, возможностью многократного использования, устойчивостью в вакууме.

Каждый знает, что при термической обработке сахара в пищевой промышленности получается карамель, по внешнему виду напоминающая прозрачное стекло. Поэтому представляется перспективным использование этого процесса для изготовления стекловидных излучателей, пригодных для РФА жидких проб. Причиной для такого исследования, проведенного в НТК "Институт монокристаллов" [64, 65], послужил тот факт, что концентратом при ННК является водный раствор малого объема ($\sim$2 мл), и для его анализа удобно применять метод, позволяющий проводить измерения практически без пробоподготовки; примером такого метода как раз может служить рентгенофлуоресцентный анализ.

Сахароза является дисахаридом. При инверсии она распадается на смесь α-глюкозы и α-фруктозы, образуя инвертный сахар, содержащий кроме указанных соединений продукты реверсии (конденсации) [66]. Инверсия может быть вызвана кипячением с водой, обработкой кислотами или некоторыми солями, действием микроорганизмов. Карамелизация – процесс сложный и многостадийный. Кроме карамели образуются пировиноградный альдегид, ангидриды, оксиметилфурфурол, продукты реверсии, а также левулиновая, молочная и муравьиная кислоты [67, 68]; последние являются катализаторами инверсии сахарозы, ускоряющими процесс карамелизации. Изучением структурно-механических свойств карамели занимались, в основном, исследователи в об-

ласти пищевой промышленности. Так, Соколовский [69], изучая физико-химические основы производства карамели, отмечал, что условия устойчивости аморфных веществ, к которым относится карамель, определяются кинетикой кристаллообразования: чем быстрее происходит процесс охлаждения карамельной массы, тем менее вероятна ее последующая кристаллизация. Если карамель рассматривать как расплав веществ [67], в котором соединения типа "первичных продуктов изменения сахаров" (ангидриды сахаров и продукты конденсации), вклиниваясь между молекулами сахарозы, не позволяют им образовывать кристаллическую решетку, то сахароза в этой массе даже при температуре 110–140°С уже находится в переохлажденном метастабильном состоянии ($t^{\circ}_{пл} \approx 190$°С). При медленном охлаждении расплава успевают образоваться центры кристаллизации и карамельная масса закристаллизовывается. Поэтому основным условием стабильности карамели является ее быстрое охлаждение до 90–85°С.

Поскольку, как уже было сказано, превращения сахаров при воздействии температуры исследованы недостаточно, требовалось выяснить условия образования карамели, установить механизм и кинетику этого процесса, а также изучить свойства, необходимые для получения качественных карамельных излучателей. Показано, что карамель образуется при нагревании смеси сахарозы и воды в интервале их массовых соотношений от 3 : 1 до 1 : 3 при содержании посторонних солей (CsI или KNO_3) до 30 мас.% в диапазоне pH раствора от 2 до 9. При pH меньше 2 и больше 9 смесь приобретает интенсивный черный цвет еще до начала карамелизации и не твердеет после охлаждения. В оптимальных условиях как расплавленная, так и застывшая карамель имеет светло-желтый цвет.

О механизме карамелизации сахарозы в водных растворах можно судить по результатам термогравиметрического анализа (ТГА), представленных на рис. 3.10. Известно, что карамелизация сопровождается дегидратацией молекул, входящих в состав инвертного сахара. Действительно, при изучении термограммы можно видеть, что первые два пика (дифференциальная кривая) соответствуют процессу карамелизации, когда от молекулы сахарозы последовательно отщепляются две молекулы воды. При этом образуется продукт светло-желтого цвета, вероятно, высокомолекулярный карамелан – в отличие от карамелина (отщепление 7 молекул) и

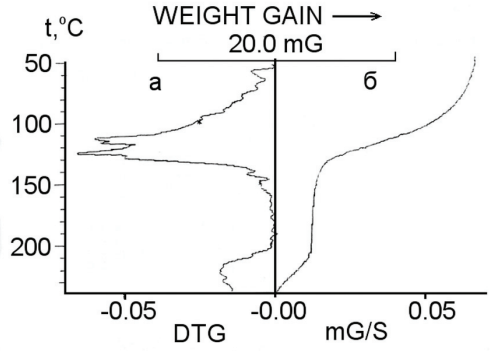

Рис. 3.10. Термогравиметрический анализ раствора сахарозы в открытом тигле: а) дифференциальная кривая, б) интегральная кривая

карамелена (отщепление 8 молекул), имеющих коричневую окраску; более сильное и длительное нагревание приводит к образованию черно-коричневых гуминовых веществ [67]. При нагревании выше 200°С происходит разложение расплавленной карамели с образованием летучих соединений. Следует заметить, что нагревание в таких же условиях сухой сахарозы, как показал ТГА, не приводит к образованию карамели. Это свидетельствует о том, что для протекания процесса карамелизации необходимо некоторое количество воды.

В кондитерской промышленности карамельную массу готовят путем уваривания сахарного сиропа в вакуумном варочном аппарате при температуре 110–120°С до влажности 1–3%. В лабораторных условиях для получения карамели при атмосферном давлении раствор сахарозы следует варить в течение 2–5 мин при температуре нагревающей поверхности электропечи 250–300°С (температура реакционной смеси при этом быстро достигает 130–150°С). При медленном же нагревании такого раствора вся вода постепенно испаряется, сахароза высыхает и карамель не образуется.

Чтобы изготовить из карамели излучатель для РФА, горячий сироп, приготовленный из равных массовых частей анализируемого водного раствора и сухой сахарозы (вместо нее можно использовать белый пищевой сахар [70]), выливают в формировочное гидрофобное кольцо, лежащее на гладкой массивной фторопластовой пластине или стекле, накрытом тонкой фторопластовой пленкой. Диаметр кольца должен соответствовать диаметру гнезда прободержателя спектрометра; в случае использования рентгеновского спектрометра

Таблица 3.5. Сравнение условий изготовления и качества стекловидных излучателей при определении 10 мг/мл меди

Тип стекла	$t^{\circ}_{\text{пл}}$	Время, мин	s_r
карамель	130	3	0.07
боратное	1100	50	0.08
фосфатное	750	50	0.06

СПАРК-1 диаметр ≈ 10 мм. При выборе материала для формирующего кольца лучшим оказался фторопласт, т. к. полиэтиленовые кольца при соприкосновении с горячим сиропом размягчаются и деформируются, а алюминиевые кольца недостаточно гидрофобны, в результате чего происходит прилипание к ним карамели. После начала застывания открытую поверхность карамели накрывают тонкой фторопластовой или стеклянной пластиной и придавливают. Через 1–2 мин убирают пластину, извлекают образовавшуюся карамель из кольца, вставляют полученный излучатель в прободержатель спектрометра и подвергают РФА. Несмотря на то, что карамельная масса обладает высокой гигроскопичностью, тем не менее, готовые излучатели на основе сахарозы можно длительно хранить в эксикаторе над P_2O_5 или плавленым $CaCl_2$.

Такие излучатели [70] имеют качество рабочей поверхности, подобное качеству поверхности традиционных неорганических стекол, например, боратных или фосфатных (почти такие же значения относительного стандартного отклонения сходимости при измерении рентгеновской флуоресценции модельной примеси меди), в то время как на их изготовление нужно гораздо меньше времени и требуется более низкая температура (табл. 3.5). Они гомогенны (аналитические сигналы с обеих сторон излучателя практически одинаковы), не выделяют в вакууме летучих соединений, поэтому годятся для проведения РФА в длинноволновой части рентгеновского спектра, требующего использования вакуума, а также устойчивы к действию рентгеновского излучения ($I = 20$ мА, $U = 25$ кВ) и поэтому могут применяться многократно.

Как отмечалось в разделе 3.2, в РФА большое влияние на результаты оказывает матрица. Избежать или уменьшить это влияние можно, проводя рентгеновские измерения в “тонком” или “ненасыщенном” слое. Учитывая, что карамель состоит из легких

элементов (водорода, углерода и кислорода) можно на примере тяжелой примеси меди (к примеру, с массовой долей 0.006) оценить толщину “насыщенного” (0.6 см) и “тонкого” (0.05 см) слоя. Оказалось, что реальная геометрическая толщина стекловидных сахарозных излучателей составляет 0.2 см, что соответствует промежуточному “ненасыщенному” слою. Если анализируемым объектом является природная вода, растворенные в ней соли-макрокомпоненты могут, благодаря рассеиванию ими рентгеновского излучения, создавать матричный эффект, тем самым, способствуя увеличению погрешности РФА. Применив для улучшения метрологических характеристик известный прием, заключающийся в специальном введении в легкую матрицу тяжелой добавки (CsI), удалось почти в 2 раза снизить предел определения меди в воде.

Поверхность карамели, бывшая в контакте с фторопластовой пластиной, по степени шероховатости похожа на неорганическое стекло. Чтобы проверить пригодность таких карамелей-излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа водных растворов, были приготовлены излучатели с различными содержаниями тяжелых металлов (Fe, Cu, Pb и Bi). Установлено, что градуировочные графики при определении указанных элементов в воде прямолинейны. Погрешности сходимости хотя и больше погрешности счета импульсов, рассчитанной в соответствии с распределением Пуассона ($s_r = 0.01$), однако они одного и того же с ней порядка и достаточно малы ($s_r = 0.05$), что свидетельствует о хорошем качестве рабочей поверхности излучателей.

Следует особо подчеркнуть, что важными моментами является возможность изготовления сахарозных излучателей из водных концентратов после ННК исследуемой воды, а также возможность использования таких излучателей для определения основных компонентов в твердых пробах после переведения их в раствор. При этом для градуировки РФА, так же как и в случае использования гелеобразных излучателей, наиболее простыми и удобными являются методы внешнего и внутреннего стандарта.

Таким образом, предложен новый способ изготовления из водных растворов квазитвердого органического стекловидного излучателя для РФА на основе сахарозы. Для этого к небольшому объему анализируемого водного раствора достаточно добавить сухую сахарозу (или обычный сахар), нагреть смесь в течение несколь-

ких минут и сформировать излучатель путем самопроизвольного охлаждения вязкой карамельной массы на гладкой гидрофобной поверхности в формирующем кольце из такого же материала. Показано, что, несмотря на отщепление молекул воды в процессе карамелизации, для ее осуществления необходим первоначальный избыток воды. Такие излучатели имеют высокое качество рабочей поверхности, радиационностойки, устойчивы в вакууме и пригодны для многократного использования. Способ их изготовления отличается экспрессностью, не требует наличия дорогостоящих реактивов и оборудования.

3.3.3. Тонкопленочные излучатели

Излучателями для РФА после жидкостного экстракционного концентрирования обычно служат пробы, полученные упариванием или самопроизвольным испарением растворителя на твердой подложке [63, 71–73] или на бумаге [74]. Предложено [75] готовить тонкослойные излучатели из угольных сорбатов нанесением на них раствора поликарбоната в дихлорметане. Иногда [76, 77] после добавления к экстракту порошка целлюлозы и выпаривания растворителя осадок прессуют в таблетку. Кроме того, как оказалось (см. раздел 3.3.2), для пробоподготовки органических экстрактов успешно можно применять гелеобразующие загустители с последующим формированием квазитвердых органогелевых излучателей. Стоит напомнить, что к основным недостаткам многих излучателей можно отнести или большую шероховатость рабочей поверхности и хроматографичекий эффект, приводящие к появлению дополнительных погрешностей, или реальную толщину излучателей, соответствующую толстому слою, при работе с которым требуется полное совпадение химического состава анализируемой пробы и эталона. В случае квазитвердых излучателей, как правило, они имеют толщину, соответствующую ненасыщенному слою; в таком случае необходимо строгое соблюдение геометрических размеров излучателей. Предпочтительными для РФА являются излучатели, отвечающие критерию “тонкого” слоя, поскольку при работе с такими излучателями практически не проявляется матричный эффект и градуировочные зависимости строго линейны.

Приемы получения тонких излучателей часто трудоемки, однако их применение может быть оправдано необходимостью проведения

высокочувствительного многоэлементного анализа. В частности, высушивание микрообъема анализируемой пробы на кварцевой или стеклянной подложке всегда используется в рентгенофлуоресцентном методе с полным внешним отражением, характеризующимся низкими абсолютными пределами обнаружения [78–80].

Для изготовления тонкослойных излучателей подходят полимеры, растворимые в данном органическом растворителе и образующие при высушивании тонкие пленки. Работ по изготовлению полимерных пленочных излучателей в литературе встречается мало – всего около 3% (см. рис. 3.2, раздел 3.2). В частности, заслуживает внимания способ [31, 81], по которому к цилиндрическому кольцу-форме каждый раз приклеивается майларовая пленка, на которой затем упаривается хлороформный экстракт с растворенным в нем полимером хлорином. Имеются лишь считанные публикации по изготовлению полимерных пленочных излучателей из воды и водных растворов. Так, в работе [82] раствор карбоксиметилцеллюлозы в анализируемой воде помещали в кольцо, лежащее на полиэтиленовой подложке, и высушивали до образования пленки. Предложенный много лет назад способ изготовления желатиновых пленок [83] требует вакуумной аппаратуры, а получаемые пленки хрупки и недолговечны. Описанные способы не могут быть рекомендованы для рутинного анализа из-за их громоздкости.

В НТК “Институт монокристаллов” для изготовления тонкопленочного излучателя использовали применяемый в медицине блок-сополимер полисилоксана и органического поликарбоната (карбосил-70), растворимый в хлороформе [84]. В органический экстракт добавляли навеску сухого полимера. Полученный раствор помещали во фторопластовую кювету, соответствующую по размерам прободержателю рентгеновского спектрометра. После испарения основной части хлороформа кювету помещали в чашку Петри в которой находилась еще одна кювета с чистым хлроформом, чашку закрывали крышкой и оставляли до полного испарения растворителя в атмосфере хлороформа. В результате такой процедуры на дне кюветы получалась идеально гладкая полимерная пленка, содержащая определяемые элементы. В отличие от работы [71], в которой форму для образования хлориновой пленки каждый раз готовили заранее, при получении пленки на основе карбосила-70,

растворенного в органическом экстракте, смесь помещали во фторопластовую кювету, пригодную для ее многократного использования. Кроме того, такая пробоподготовка, в отличие от цитируемой работы, обеспечивает равномерное распределение анализируемых компонентов в излучателе. Следует заметить, что использование хлороформа имеет преимущества перед другими растворителями. В частности, высокая летучесть позволяет легко удалить его из пробы, не прибегая к помощи вакуумного эксикатора, как это описано в [83]. Кроме того, при экстракционном извлечении примесей в виде их карбаминатных комплексов, широко применяющихся в аналитической химии для группового концентрирования, именно с использованием хлороформа достигаются максимальные степени обогащения.

Пленки на основе карбосила однородны по составу и толщине, имеют гладкую зеркальную поверхность, отличаются пластичностью и прочностью и сохраняются на открытом воздухе длительное время. Все это облегчает градуировку РФА по методу внешнего стандарта при использовании указанных пленок в качестве излучателя. Они стабильны в вакууме, что дает возможность определять легкие элементы, для которых необходимо создание вакуума. Такие излучатели особенно удобны для РФА концентратов, представляющих собой небольшой объем жидкости.

Более сложного решения потребовала проблема изготовления пленочного излучателя из водного раствора, например, из концентрата после ННК воды [85]. Поскольку, как уже говорилось, число водорастворимых полимеров ограничено [86, 87], а вода, в отличие от органических растворителей, слишком медленно испаряется, тем самым увеличивая длительность пробоподготовки, некоторые авторы [71, 88] при РФА водных растворов вводили промежуточную стадию – экстракцию хлороформом комплексов определяемых элементов с последующим добавлением растворимого полимера в экстракт и упариванием органического растворителя.

Для исследования возможности изготовления полимерных пленок из водных растворов в НТК “Институт монокристаллов” были испытаны такие водорастворимые полимеры, как желатин, агар-агар и акриловый кремнийорганический полимер, которые ранее уже использовались для получения квазитвердых излучателей для РФА [39, 40], а также поливиниловый спирт (ПВС), поливи-

нилацетат и альбумин куриного яйца. Пленки получали растворением одного из перечисленных полимеров в небольшом объеме анализируемой воды и последующим щадящим высушиванием (температура в сушильном шкафу составляла 40–60°С) полученного раствора во фторопластовых кюветах, размер которых соответствовал размерам прободержателя рентгеновского спектрометра. Выяснилось, что при высушивании смесей, содержащих агар-агар или акриловый кремнийорганический полимер, происходило гелеобразование, что затрудняло дальнейшее испарение воды. Пленки на основе ПВА отличались быстротой изготовления и гладкой и ровной поверхностью, но были слишком хрупкими и извлечь их из кюветы без повреждений было невозможно. При использование альбумина в качестве основы из-за термической денатурации белка его структура нарушалась и единая пленка не образовывалась. Наиболее перспективными оказались пленки на основе желатина или ПВС, которые выгодно отличались от других качеством рабочей поверхности и прочностью. Однако при температурах выше 80°С наблюдалось “выползание” полимера по стенкам формирующей кюветы, что приводило к значительным потерям. Кроме того, на конечной стадии высушивания происходило образование газовых пузырьков, которые из-за высокой вязкости смеси не могли уйти в атмосферу. При использовании таких пленок в качестве излучателей для РФА это неизбежно привело бы к возникновению нежелательного рассеивания излучения.

Для повышения эластичности полимерных пленок на основе желатина и ПВС, предложено при их изготовлении вводить пластификатор. В качестве пластификаторов были испытаны этиленгликоль и глицерин. Установлено, что глицерин обладает лучшими пластифицирующими свойствами. Влияние пластификаторов на свойства полимерных пленок иллюстрирует табл. 3.6. Видно, что введение пластификатора способствует повышению эластичности пленок. А в случае использования ПВС марки ПКС-40 можно обойтись без дополнительного введения пластификатора.

Оценку качества рабочей поверхности пленочного излучателя производили по значению относительного стандартного отклонения сходимости s_r при определении 400 мкг меди, выступающей в роли модельной примеси. Выяснилось, что высушивание при 40°С водного раствора, содержащего в 2 мл воды 0.1 г полимера и 0.04 г

Таблица 3.6. Влияние пластификатора на эластичность полимерных пленок

Полимер	Пластификатор	Эластичность	Время потери эластичности, сутки
Желатин	Нет	Плохая	–
Желатин	Есть	Хорошая	7–30
ПВС	Нет	Хорошая	15
ПВС	Есть	Отличная	Более 30
ПВС марки ПКС-40	Нет	Хорошая	Более 30
ПВС марки ПКС-40	Есть	Отличная	Более 30

пластификатора, обеспечивает $s_r = 0.02$, что говорит о высоком качестве излучателя. Кроме того, соотношение интенсивностей аналитической линии определяемого компонента, измеренных с обеих сторон излучателя, показало, что этот компонент в пленке распределен равномерно. На примере 400 мкг меди установлено, что расчетная толщина “тонкого” слоя такого пленочного излучателя составляет 0.061 см, что в 2 раза превышает его реальную геометрическую толщину, следовательно, предлагаемые пленки соответствуют критерию тонкого слоя. В табл. 3.7 представлены рассчитанные предельные (для тонкого слоя) содержания разных элементов для пленок на основе желатина и ПВС. Видно, что при содержании компонента с содержанием менее 4 мг (в 2 мл воды), что соответствует концентрации примесей 2 г/л, толщина излучателя отвечает критерию тонкого.

Поскольку с точки зрения удобства эксплуатации пленок наиболее важными свойствами являются их прочность на разрыв

Таблица 3.7. Рассчитанные предельные содержания определяемых элементов в тонкослойных полимерных пленках (мг)

Полимер	Элемент													
	Sr	Ni	Cu	Zn	Pb	Bi	Se	As	Hg	Co	Br	Y	Zr	Nb
Желатин	6.6	5.5	5.7	5.7	4.5	4.2	5.9	5.2	4.6	5.2	6.3	6.6	6.6	6.7
ПВС	6.2	4.9	5.0	5.1	3.5	3.6	5.3	4.7	4.0	4.8	5.7	6.2	6.2	6.3

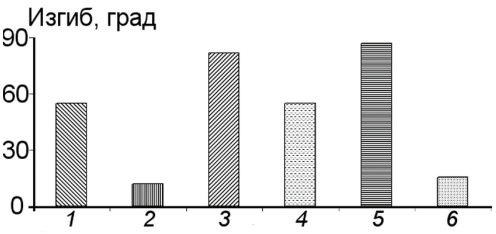

Рис. 3.11. Изгиб пленок, изготовленных из различных полимеров при нагрузке 560 г: *1* – карбосил, *2* – желатин (1:0.01), *3* – желатин (1:0.5+NaCl), *4* – желатин (1:0.5), *5* – желатин (1:0.08), *6* – ПВС; в скобках указано массовое отношение полимер:пластификатор

и эластичность, было проведено сравнительное реологическое исследование разных пленочных излучателей, изготовленных из водных растворов [89]. В качестве эталона сравнения использовали хорошо зарекомендовавшую себя пленку на основе полимера карбосил-70, растворенного в хлороформе. Эластичностью материала или изделия называют его способность испытывать упругие обратимые деформации без разрушения при относительно небольших усилиях. Одним из видов такой деформации является изгиб пластичного тела. Известно [90], что напряжение, которое испытывает тело под нагрузкой, прямо пропорционально силе, прилагаемой к нему, и упругой деформации изгиба. При фиксированных условиях эксперимента мерой относительной упругой деформации считали угол изгиба пленки под действием нагрузки. Было сделано допущение, что образцы изгибаются прямолинейно; погрешность, обусловленная этим допущением оказалась незначимой. Под прочностью на разрыв понимали нагрузку (г), прилагаемую к вертикально подвешенному образцу, достаточную для его разрыва. На рис. 3.11 представлена зависимость изменения изгиба полимерных пленок на основе различных полимеров от приложенной нагрузки, а на рис. 3.12 – результаты испытаний этих же пленок на прочность.

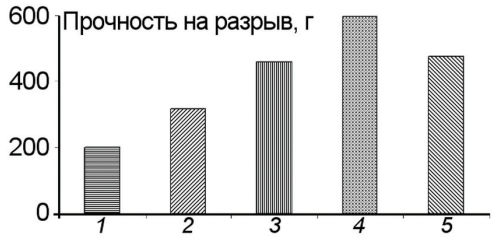

Рис. 3.12. Прочность (г) пленок на основе различных полимеров: *1* – желатин (1:0.8), *2* – желатин (1:0.5), *3* – желатин (1:0.01), *4* – ПВС (1:0.5), *5* – карбосил-70 (без пластификатора); в скобках указано массовое отношение полимер:пластификатор

Из результатов реологических исследований следует, что по мере увеличения эластичности прочность пленок уменьшается, и это требует выбора компромиссных условий их получения. При изготовлении излучателей на основе желатина или ПВС оптимальным является массовое соотношение анализируемого раствора к полимеру и к пластификатору, как 1 : (0.025–0.05) : (0.01–0.03). Выяснилось, что в случае анализа концентратов, полученных после ННК природной воды, с увеличением степени минерализации исходной воды возникает необходимость в увеличении количества полимера и пластификатора. Это приводит к образованию излучателя с ненасыщенным слоем, и в таком случае целесообразнее воспользоваться гелеобразным излучателем. Но в диапазоне минерализации воды (от 0.01 до 2 г/л) возможно применение пленочого излучателя.

Установлено, что разработанные полимерные пленочные излучатели обладают радиационной устойчивостью. Они не разрушаются при выдерживании в вакууме, поэтому могут использоваться для определения легких элементов. При работе с пленочными излучателями, как и в случае гелеобразных и органических стекловидных излучателей, возможна градуировка РФА по методу внешнего или внутреннего стандарта.

Таким образом, разработаны простые способы изготовления полимерных пленочных излучателй для РФА водных и жидких органических проб. Такие излучатели особенно удобны для РФА концентратов, представляющих собой небольшой объем жидкости, в частности, после кристаллизационного или экстракционного концентрирования. Условия изготовления пленок были выбраны по результатам изучения их реологических свойств. Для изготовления пленок из жидких органических проб использовали блок-сополимер полисилоксана с органическим поликарбонатом (карбосил-70), растворимый в хлороформе. Пленочные излучатели из водного раствора готовили растворением в небольшом объеме анализируемой пробы смеси желатина или поливинилового спирта и пластификатора. Установлено, что получаемые пленки остаются тонкими даже при их изготовлении из минерализованной воды, они устойчивы в вакууме, создаваемом в камерах рентгенофлуоресцентных спектрометров при определении легких элементов, и в течение длительного времени не меняют своих свойств при хранении на воздухе.

3.3.4. Излучатели из сорбатов

Из диаграммы, изображенной на рис. 3.3, видно, что самым распространенным видом концентрирования является сорбция. Поэтому автору представляется, что данный раздел, посвященный исследованию условий изготовления квазитвердых излучателей из сорбатов, заслуживает отдельного внимания.

Сорбционное концентрирование микропримесей из жидких сред основано на поглощении растворенных веществ различными твердыми поглотителями. Процесс сорбции включает в себя *сорбент* (вещество-поглотитель с большой удельной поверхностью) и *адсорбат* – вещество, которое поглощается. Сорбент с поглощенным *адсорбатом* называют *сорбатом*. В практике аналитической химии применяют различные сорбенты, среди которых важнейшее место занимают активированные угли, силикагели, гидратированные оксиды металлов, сульфиды, синтетические иониты, органические полимеры. Наиболее простым в эксплуатации является порошкообразные активированные угли (АУ), представляющие собой вещества с гомеополярной поверхностью; их свойства основаны на физическом (дисперсионном) взаимодействии, которое проявляется только на малых расстояниях. Сорбционная способность АУ зависит от того, насколько развита у них поверхность, при этом размер пор не должен быть менее 1 нм. Эффективность сорбции можно повысить добавлением комплексообразователей. В частности, авторы [91, 92] при групповом концентрировании катионов металлов и редкоземельных элементов с последующим РФА концентратов в анализируемый раствор перед сорбцией вводили 8-оксихинолин. Описано ААА определение элементов с использованием диэтилдитиокарбамината натрия [93].

В качестве сорбентов в последние годы стали использоваться фуллерены (C_{60}) и углеродные нанотрубки [94]. Активированные угли известны своей универсальной сорбционной способностью по отношению к различным примесям в воде и потому широко используются в практике сорбционного концентрирования. Представляется, что сорбционное концентрирование на указанном сорбенте удобно сочетать с РФА водных растворов, т. к. получаемые сорбаты непосредственно могут служить излучателями и позволяют проводить РФА в тонком слое, поскольку углерод “прозрачен” для рентгеновского излучения и практически не вносит вклада в мат-

ричный эффект. Для РФА порошковых сорбатов можно использовать два вида излучателей: в виде порошка свободной насыпки или нанесенного на подложку [91]. Иногда для закрепления порошка на подложке его покрывают полимерной пленкой, например, аэрозольным лаком, или перед сорбцией вводят в анализируемый раствор связующий агент [95]. Но такие излучатели имеют шероховатую поверхность, что приводит к большим погрешностям анализа. Излучатели непосредственно в виде порошка недолговечны и неудобны в работе, а введение связующего вещества в раствор перед сорбцией может приводить к снижению емкости сорбента.

При упоминавшемся выше [91, 92] рентгенофлуоресцентном определении тяжелых металлов в природной воде излучателями служили порошки АУ, содержащие оксинаты этих металлов, нанесенные на целлюлозный фильтр; такие излучатели отличаются невысокой прочностью и поэтому не могут быть использованы многократно. В НТК "Институт монокристаллов" для РФА угольных сорбатов предложены и изучены более качественные и удобные полимерные или гелеобразные излучатели [96]. По аналогии с исследованиями, изложенными в разделах 3.3.1 и 3.3.3, была изучена возможность введения угольного порошка в гелеобразные излучатели на основе желатина или агара и в тонкие пленки на основе водорастворимых полимеров; среди последних использовали тот же желатин, поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП), поливинилацетат (ПВА) в различных комбинациях. Процедура изготовления гелеобразных излучателей описана в указанных разделах. Для повышения эластичности пленок в них вводили пластификатор – глицерин (Гл). Характеристики излучателей, изготовленных с введением модельных примесей меди и никеля, приведены в табл. 3.8.

Как видно из табл. 3.8, сходимость результатов измерения интенсивности рентгеновской флуоресценции модельных примесей с использованием пленок на основе ПВС, содержащих АУ, характеризуется наименьшей погрешностью; на качество гелеобразных желатиновых излучателей введение АУ не влияет. Оптимальный состав излучателей соответствует содержанию в 2 мл воды: 0.10 г ПВС и 0.01 г АУ (для пленки) или 0.30 г желатина и 0.10 г АУ (для геля). При этом толщина пленки, оцененная с 10%-ным приближением для излучателя, содержащего 1 мг меди, отвечает критерию тонкого слоя, а гелеобразного – ненасыщенному.

Таблица 3.8. Сравнительные характеристики квазитвердых излучателей

Состав излучателя	Типизлучателя	Механическая и термическая прочность	s_r	Длительность изготовления, часы
желатин	гель	хорошая	0.15	0.5
желатин + АУ	гель	хорошая	0.15	
агар	гель	хорошая	0.10	
агар + АУ	гель	не застывает	–	
желатин	пленка	хорошая	0.10	4–5
желатин + + Гл + АУ	пленка	удовлетворительная	–	
ПВА	пленка	удовлетворительная	–	
ПВА + АУ	пленка	плохая	–	
ПВП	пленка	плохая	–	
ПВП + ПВС + + АУ	пленка	удовлетворительная	–	
ПВС	пленка	хорошая	0.07	
ПВС + АУ	пленка	хорошая	0.07	

Показано, что указанные гелеобразные и пленочные излучатели однородны (аналитические сигналы с верхней и нижней сторон практически одинаковы) и имеют гладкую поверхность. Механические и реологические характеристики (эластичность, прочность), а также радиационная стойкость пленок не меняются в течение года при их хранении в темноте при температуре (20 ± 5)°С и относительной влажности 80%.

Во время изучения условий сорбционного концентрирования было установлено, что время достижения равновесия в растворе, содержащем оксинаты модельных элементов и АУ, составляет 20 мин. Оценку эффективности сорбции производили сопоставлением результатов измерений интенсивности рентгеновской флуоресценции излучателей, содержащих сорбаты с исследуемыми элементами, и модельных излучателей, имитирующих 100%-ное концентрирова-

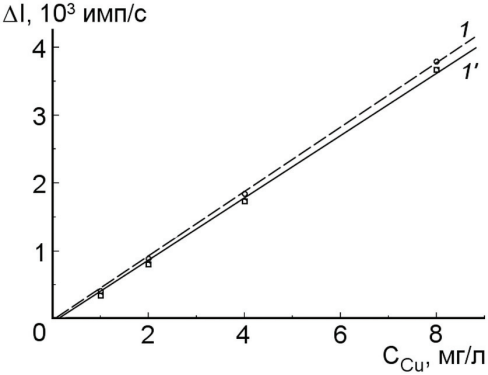

Рис. 3.13 Зависимость аналитического сигнала от концентрации ионов меди для гелеобразных излучателей в условиях модельного (*1*) и реального (*1′*) концентрирования на АУ (масса 0.1 г)

ние (исследуемые элементы вводили прямо в раствор, из которого непосредственно готовили излучатель).

На рис. 3.13 приведены зависимости значений разностной интенсивности рентгеновской флуоресценции ΔI от концентрации меди в случае модельной (пунктирная линия) и реальной (сплошная линия) сорбции для гелеобразных излучателей. На рис. 3.14 приведены такие же зависимости для меди и никеля при использовании пленочных излучателей. Из рисунков видно, что в случае пленочных излучателей практически полное концентрирование достигается при $C(\mathrm{Cu}) < 0.25$ мг/л и $C(\mathrm{Ni}) < 0.5$ мг/л, а в случае гелеобразных излучателей – в диапазоне концентраций меди 1–8 мг/л.

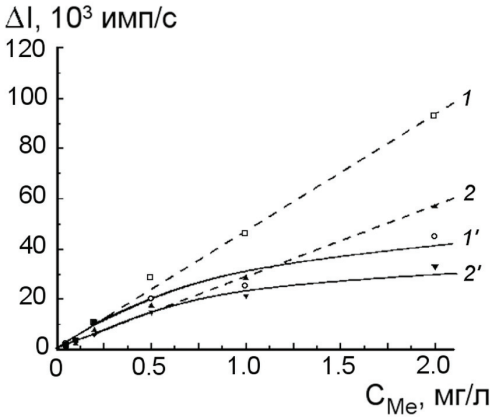

Рис. 3.14. Зависимость аналитического сигнала от концентрации ионов меди (*1* и *1′*) и никеля (*2*, *2′*) для пленочных излучателей в условиях модельного (*1*, *2*) и реального (*1′*, *2′*) концентрирования

Важно отметить, что, поскольку ΔI и $\Delta I_{100\%}$ прямо пропорциональны концентрациям металлов в сорбатах, с помощью данных об аналитическом сигнале в модельных и реальных сорбатах ($\Delta I/\Delta I_{100\%}$) можно оценить сорбционную емкость и рассчитать параметры изотермы сорбции (зависимость удельной сорбции (Γ), от равновесной концентрации сорбированного вещества (C_e) в растворе) [97–100] (уравнения 3.6 и 3.7):

$$\Gamma_{i,e} = m_1 \Delta I / m_2 \Delta I_{100\%} \tag{3.6}$$

$$C_e = m_1 \left(\Delta I_0 - \Delta I\right) / V \Delta I_{100\%} \ , \tag{3.7}$$

где m_1 – масса сорбируемого элемента, мг; m_2 – масса сорбента, г; V – объем раствора, л.

Полученные описанным способом изотермы сорбции для $Cu(Ox)_2$ и $Ni(Ox)_2$ приведены на рис. 3.15. Из изотерм видно, что сорбционная емкость АУ, равная значению Γ для горизонтальных участков, составляет 45 и 50 мг/г для Cu(II) и Ni(II) соответственно.

Заслуживает внимание тот факт, что соотношение $\Delta I/\Delta I_{100\%}$ может быть также полезным для экспрессной приближенной оценки сорбционных свойств активных углей, используемых для концентрирования, в частности, метод 100%-ного моделирования позволяет быстро разбраковывать различные марки АУ по их сорбционной способности.

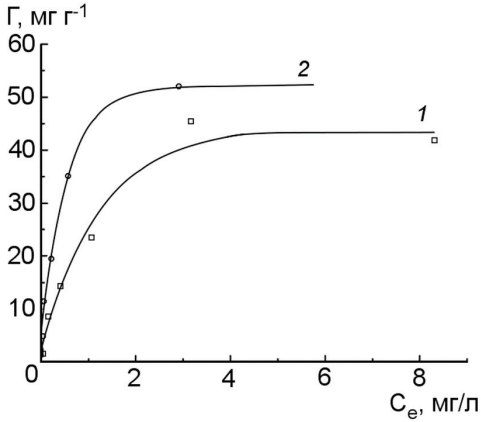

Рис. 3.15. Изотермы сорбции меди (*1*) и никеля (*2*). $V = 250$ см^3, $m_2 = 0.01$ г

Поскольку дисперсность сорбента влияет на аналитический сигнал при последующем РФА (т. к. непостоянство размеров частиц вносит существенный вклад в общую погрешность анализа), с помощью электронной микроскопии были оценены размеры частиц АУ, использовавшегося для изготовления гелеобразных и пленочных излучателей. Установлено, что основная часть этих частиц имеет размеры 1–10 мкм. Такая дисперсность обеспечивает высокую площадь сорбирующей поверхности ($> 10^2$ м^2/г), а также достаточно гладкую рабочую поверхность излучателя, способствующую снижению погрешности РФА.

Таким образом, показана возможность введения АУ в желатиновый гель и полимерную пленку на основе желатина или ПВС. На их основе разработаны качественные тонкопленочные и гелеобразные излучатели для рентгенофлуоресцентного анализа угольных сорбатов, содержащих оксинаты тяжелых металлов. Для оценки сорбционных свойств АУ предложен простой критерий, основанный на сопоставлении аналитического сигнала, полученного от сорбатов в условиях реальной и модельной 100%-ой сорбции. Указанный критерий положен в основу простого метода построения изотермы сорбции без привлечения “третьего” метода, необходимого для определения равновесной концентрации элементов, остающейся в растворе после сорбции. Этот же критерий пригоден для экспрессной приближенной оценки сорбционной способности активных углей.

3.4. Рентгенофлуоресцентный анализ в режиме скользящего отражения

Для усовершенствования РФА и повышения его чувствительности существует несколько путей. Чаще всего для снижения пределов определения примесей применяется их предварительное концентрирование, рассмотренное в предыдущих разделах. Понятно, что использование того или иного метода концентрирования требует особых приемов пробоподготовки концентрата. Авторы [101, 102] для повышения чувствительности РФА пошли по пути усовершенствования рентгеновской аппаратуры, они использовали для возбуждения флуоресценции монохроматическое или поляризованное рентгеновское излучение. Такой прием позволяет существенно улучшить метрологические характеристики традиционного варианта РФА, однако требует мощных источников первичного рентгеновского

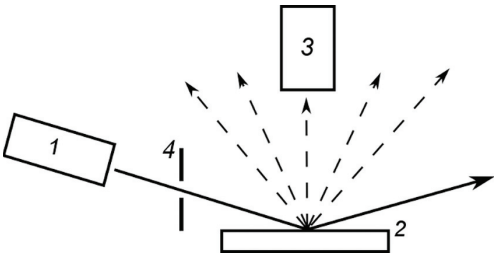

Рис. 3.16. Схема РФА в режиме полного внешнего отражения: *1* – источник первичного рентгеновского излучения; *2* – образец; *3* – детектор; *4* – щель. Сплошная линия показывает ход первичного рентгеновского излучения, пунктирные линии – возбужденное характеристическое излучение

излучения. Наиболее интенсивный источник поляризованного излучения – синхротронное излучение [103] – не нашел широкого применения из-за необходимости использования ускорителя для возбуждения такого рода излучения, который занимает несколько помещений даже в случае своего “портативного” исполнения [104]. В ряде работ предпринимаются попытки улучшить существующие типы детекторов [105]. Еще одним путем совершенствования РФА является модернизация рентгенооптики спектрометра для работы в режиме полного внешнего отражения[1] [106, 107] и в режиме скользящего отражения[2] [108–110].

Принципиальная схема РФА в режиме полного внешнего отражения (ПВО) представлена на рис. 3.16 [106]. Из-за особенностей схемы режим РФА-ПВО реализуется только в энергодисперсионном варианте. При реализации режима ПВО первичное излучение направляется на пробу-излучатель, изготовленную в виде гладкой тонкой пленки и расположенную на подложке-отражателе, под очень малым углом (порядка 2–5 угловых минут) [107], а характеристическое излучение отбирается детектором под прямым углом к пробе. Благодаря такой рентгенооптике практически отсутствует фон, обусловленный попаданием первичного рентгеновского излучения на детектор, что приводит к улучшению воспроизводимости результатов анализа и снижению пределов обнаружения (почти на 3 порядка – до уровня 10^{-7}%) по сравнению с традиционным РФА. Указанные преимущества обусловили широкое применение РФА-ПВО для анализа самых разнообразных материалов: в электронной промышленности, почвоведении, экологии,

[1] в иностранной литературе – Total X-ray Reflection Fluorescence
[2] в иностранной литературе – Grazing Exit X-ray Fluorescence

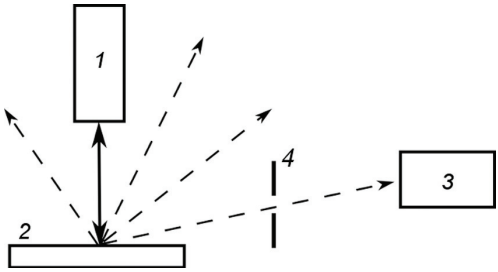

Рис. 3.17. Схема РФА в режиме скользящего отражения: *1* – источник первичного рентгеновского излучения; *2* – образец; *3* – детектор; *4* – щель. Сплошная линия показывает ход первичного рентгеновского излучения, пунктирные линии – возбужденное характеристическое излучение

добывающей промышленности, в биологических исследованиях, в пищевой промышленности.

Принципиальная схема РФА в режиме скользящего отражения представлена на рис. 3.17 [111]. Вариант РФА-СО является “инверсным” по отношению к РФА-ПВО с точки зрения хода рентгеновских лучей: рентгеновская трубка расположена под прямым углом к образцу, а характеристическое излучение отбирается под очень малым углом.

РФА-СО характеризуется меньшими интенсивностями, чем традиционный РФА или РФА-ПВО, но он отличается бóльшими значениями контрастности (соотношение аналитический сигнал/шум) [112]. Установлено, что максимальная интенсивность характеристического рентгеновского излучения наблюдается при угле отбора 0.1–0.5° [113]. Практически все работы по РФА-СО проводились авторами на энергодисперсионных-спектрометрах (ЭД-спектрометрах), в то время как использование спектрометров с волновой дисперсией (ВД-спектрометров) было описано только в трех работах [114–116]. Причем, Ван Грикену с сотрудниками [116], чтобы приспособить традиционный ВД-спектрометр для реализации на нем РФА-СО, пришлось модернизировать рентгенооптическую схему.

Сотрудникам НТК “Институт монокристаллов” удалось реализовать режим скользящего отражения на ВД-спектрометре, не затрагивая оптику – путем изменения только конструкции обоймы для пробы [117]. Портативный спектрометр СПАРК-1, с помощью которого производились исследования в указанном Институте, имеет рентгенооптику по Иоганссону, в соответствии с которой угол падения первичного излучения составляет 75°, а угол отбора характеристического излучения – 30°. В качестве источника рент-

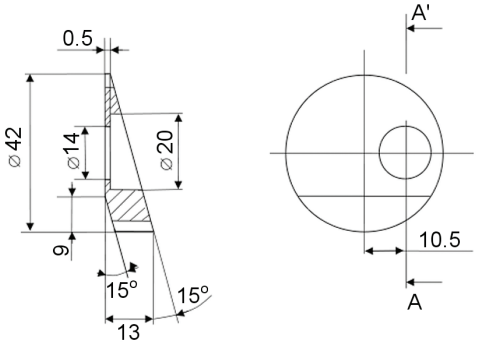

Рис. 3.18. Специальная обойма для реализации режима РФА-СО на спектрометре СПАРК-1

геновского излучения в спектрометре используется вертикально расположенная торцевая рентгеновская трубка БС-1 с Cu-, Ag- или Re-анодом. Выяснилось, что формальным отличием РФА-СО от традиционного РФА является положение образца относительно источника рентгеновского излучения. Поэтому для превращения традиционного режима в режим скользящего отражения оказалось достаточным лишь повернуть плоскость облучаемой области пробы на 15° относительно оси рентгеновской трубки, чтобы угол падения первичного рентгеновского излучения с 75° изменился на 90°. Для этого предложено помещать пробу в специально сконструированную обойму (рис. 3.18, 3.19), которую вставляют

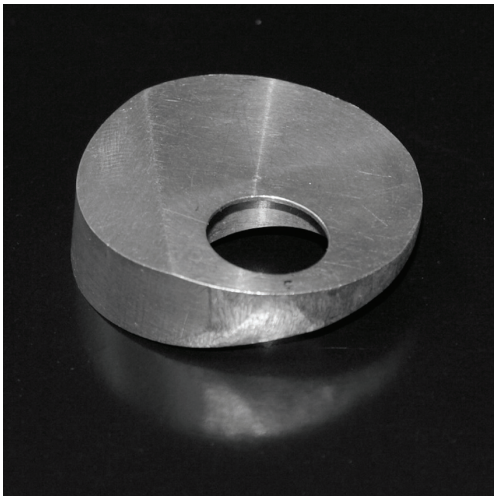

Рис. 3.19 Фотография специальной обоймы для РФА-СО со скошенным, в соответствии с наклоном прободержателя, основанием (нижняя часть) под таким углом, чтобы окно с пробой располагалось горизонтально (верхняя часть)

в традиционный прободержатель спектрометра. В качестве материала для изготовления обоймы был выбран дюралюминий, так как данный спектрометр не рассчитан на определение алюминия. Экспериментально установлено, что оптимальным расстоянием пробы до рентгеновской трубки является 2.5 мм, что соответствует углу отбора характеристического излучения $\approx 0.5°$.

Для проверки работоспособности модернизированного СПАРК-1 было проведено сравнение спектрального распределения интенсивности фона в традиционном режиме (наклонное положение пробы) и в режиме скользящего отражения (горизонтальное положение пробы). Излучателями служили пластифицированные желатиновые пленки, изготовление которых описано в разделе 3.3.3. Из рис. 3.20 видно, что в случае РФА-СО (верхний спектр) интенсивность фона значительно ниже, чем в традиционном РФА (нижний спектр), особенно в области длин волн $\lambda < 0.12$ нм, причем диапазон элементов с минимальным уровнем фона стал шире. Наличие небольших максимумов на линиях меди и железа можно объяснить присутствием указанных элементов в материале обоймы для пробы, поскольку при использовании такой же обоймы, но изготовленной из фторопласта, в спектральном распределении фонового излучения обсуждаемые аналитические линии элементов отсутствуют. Факт снижения уровня фона в коротковолновой области спектра делает возможным количественное определение стронция, иттрия и циркония. Следует заметить, что последние два элемента лежат вне паспортного диапазона определяемых элементов для спектрометра СПАРК-1 и их невозможно определять в традиционном режиме, а определение стронция из-за высокого фона носит скорее качественный, чем количественный характер.

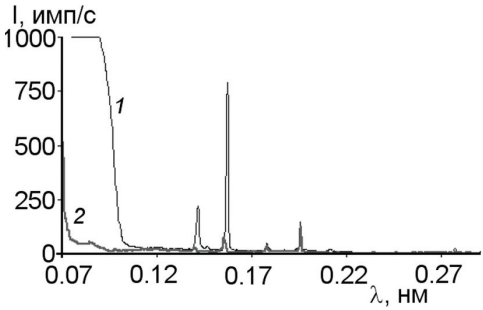

Рис. 3.20. Рентгеновский спектр ($U = 25$ кВ) холостой пробы на дюралюминиевой подложке в традиционном режиме (*1*) и режиме скользящего отражения (*2*); излучатель – полимерная пленка на основе желатина с пластификатором. Максимумы в спектре *1* соответствуют линиям меди и железа

Таблица 3.9. Удельные концентрационные чувствительности элементов, имп·с$^{-1}$·мкг$^{-1}$ (U=25кВ)

Элемент	m, мкг	$I_{уд}$ (РФА)	$I_{уд}$ (РФА-СО)	$I_{уд}$ (РФА)/$I_{уд}$ (РФА-СО)
Se	25	1.20	3.84	3.20
As	150	0.12	0.39	3.22
Sr	50	1.58	1.75	1.11
Bi	150	0.03	0.15	4.60
Ni	100	1.06	1.40	1.32
Zn	100	2.99	3.11	1.04
Cu	100	1.34	1.57	1.17
Pb	50	0.09	0.13	1.44
Y	200	1.4	1.8	1.29
Zr	200	1.35	1.9	1.41

Таблица 3.10. Метрологические характеристики РФА в традиционном режиме

Элемент	Диапазон определяемых содержаний, мкг	C_{min}, мкг	s_r
Sr	100–1000	50	0.15
Br	100–500	50	0.10
Se	50–500	25	0.15
As	50–500	25	0.10
Zn	50–1000	25	0.08
Cu	20–1000	20	0.07
Ni	5–500	2	0.06
Co	5–500	2	0.08
Bi	50–1000	25	0.09
Pb	50–1000	25	0.08
Hg	100–1000	50	0.07

Ценным достижением предложенной модернизации СПАРК-1 является возможность в зависимости от цели анализа использовать один и тот же спектрометр для работы в традиционном режиме или в режиме скользящего отражения. Для перехода из одного режима в другой достаточно лишь сменить обойму для пробы.

Показано, что абсолютные значения интенсивностей в РФА-СО ниже, чем в традиционном варианте. При определении малых содержаний элементов значения контрастности аналитического сигнала в режиме скользящего отражения превышают аналогичные в традиционном режиме, причем с уменьшением длины волны отношение контрастностей РФА-СО к РФА увеличивается. Установлено, что для больших содержаний элементов (> 1000 мкг на пробу) использование РФА-СО не дает преимуществ (см. ПДК [118]). Однако для стронция, который находится в зоне высокого уровня фонового

Таблица 3.11. Метрологические характеристики РФА в режиме скользящего отражения

Элемент	Диапазон определяемых содержаний, мкг	$C_{\min}$, мкг	s_r
Y	2–500	1	0.07
Zr	2–500	1	0.06
Sr	1–500	2	0.08
Br	5–500	2	0.09
Se	5–500	2	0.08
As	5–500	2	0.09
Zn	1–1000	0.5	0.06
Cu	1–1000	0.5	0.05
Ni	0.2–500	0.1	0.06
Co	0.2–500	0.1	0.05
Bi	5–500	2	0.07
Pb	1–500	0.5	0.09
Hg	1–500	0.5	0.09

сигнала в традиционном режиме, контрастность аналитического сигнала в режиме скользящего отражения становится больше даже при его высоких содержаниях в пробе. В табл. 3.9 приведены удельные концентрационные чувствительности некоторых элементов при традиционном РФА и РФА-СО. Видно, что для всех исследованных элементов удельные концентрационные интенсивности больше в режиме скользящего отражения, чем в традиционном режиме.

В табл. 3.10 и 3.11 для сравнения приведены пределы обнаружения и относительные стандартные отклонения результатов РФА воды в традиционном режиме и в режиме скользящего отражения с применением полимерных пленочных излучателей на основе желатина с пластификатором (время экспозиции $\tau = 400$ с; $U = 25$ кВ; число опытов $n = 5$). Видно, что использование режима скользящего отражения позволило снизить пределы обнаружения элементов в 10–100 раз.

Таким образом, реализован режим скользящего отражения на ВД-спектрометре с рентгенооптической схемой по Иоганссону путем изготовления обоймы прободержателя специальной конструкции. Это позволило расширить число определяемых элементов и снизить пределы обнаружения на 1–2 порядка. Показана эффективность использования РФА-СО на ВД-спектрометрах для определения малых содержаний элементов.

Литература

1. Cresser M., Gardner L., Armstrong J. et al. // J. Anal. Atom. Spectrom. – 1996. – **11**, No 2. – P. R19.
2. Marin Galvin Rafael // Water S. Afr. – 1996. – **22**, No 1. – P. 7; РЖХим, 1997, 2 Г 142.
3. Хейфец Л.Я., Васюков А.Е. // Журн. аналит. химии. – 1996. – **51**, №5. – С. 470.
4. Прохорова Г.В., Иванов В.М., Бондарь Д.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. – 1998. – **39**, №4. – С. 219.
5. Гребнева О.Н., Кузьмин Н.М. // Журн. аналит. химии. – 1998. – **53**, №5. – С. 454.
6. Sturgeon R. // Spectrochim. acta. B. – 1997. – **52**, No 9. – P. 1451–1457.
7. Sanz-Medel A., Yarsia Alonzo J.I., Marchante-Youjon J.M. // An. quim. – 1998. – **94**, No 3. – P. 149.
8. Ojeda C.B., Rojas F.S., Pavon I.M.C. // Talanta. – 1995. – **42**, No 9. P.1195.
9. Crouch Stanley R., Cullen Thomas F., Scheeline A., Kirkov Ewa S. // Anal. Chem. – 1998. – **70**, No 12. – P. 53R.
10. Бегак О.Ю., Бородин А.В. // Заводск. лабор. – 1998. – **64**, №6. С. 17.
11. Garraud H., Woller A., Fodo P., Donard O.F.X. // Analysis. – 1997. – **25**, No 2. – P. 25.
12. Остроумов Г.В., Якубович А.Л., Карпов Ю.А. // Заводск. лабор. – 1996. – **2**, №11. – С. 21.
13. Matusiewicz H. // Spectrochim. acta. B. – 1997. – **52**, No 12. – P. 1711.
14. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В.. Аналітична хімія природного середовища. – Київ: Либідь, 1996. – 301 с.

15. Дмитреев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: Справочник. – Москва: Химия, 1989. – 368 с.

16. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1986. – 370 с.

17. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1977. – 541 с.

18. Унифицированные методы анализа вод / Под общей ред. Ю.Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1971. – 375 с.

19. Лобанов Ф.И., Яновская И.М., Макаров Н.В. // Успехи химии. – 1993. – **52**, №5. – С. 854.

20. Injuk J., Van Grieken R. // X-Ray Spectrometry. – 2003. – **32**, No 1. – P. 35.

21. Blank A.B., Eksperiandova L.P. // X-ray spectrometry. – 1998. – **27.** – P. 147.

22. Ryon R.W., Zahrt J.D. Polarized Beam X-Ray Fluorescence: Handbook of X-Ray Spectrometry / Eds. Van Grieken R.E., Markowicz A.A. – New York: Marcel Dekker, 1993. – P. 491.

23. Injuk J., Van Grieken R., Blank A.B., Eksperiandova L.P., Burke V. Chapter 6. Specimen preparation: Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / Eds. B. Beckhoff, B. Kanngieber, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff. – Berlin, Wien, New York, Tokyo: Springer Verlag, 2006. – P. 411.

24. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. – Москва: Наука, 1969. – 336 с.

25. Peraniemi Sirpa, Vepsalainen Jouko, Mustalahti Heikki, Anlgen Markku // Fresenius` J. Anal. Chem. – 1992. – **344**, No 3. – P. 118.

26. Iwatsuki Masaaki, Ali Muhammad, Kiotani Tomohiro, Fukasawa Tsutomu // Anal. Sci. – 1996. – **12**, N 1. – P. 71–75.

27. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Якушев А.И. и др. // Заводск. лабор. – 2003. – **69**, №9. – С. 6.

28. Макаровская Я.Н., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. // Журн. аналит. химии. – 1999. – **54**, №11. – С. 1167.

29. Гайнутдинова Д.Ф. // Заводск. лабор. – 2001. – **67**, №8. – С. 6.

30. Yuan H., Liu Y., Jia L. // Fanxi Huanxe. – 1989. – **51**. – P. 652.

31. Ревенко А.Г., Володин С.А., Уваров А.И. // Заводск. лабор. – 1991. – **57**, №4. – С. 29.

32. Логунова С.Г., Лобанов Ф.И., Сарженко И.Н. и др. // Журн. аналит. хим. – 1995. – **50.** – С. 994.

33. Prange A. // Spectrochim. Acta B. – 1989. – **44.** – P. 437.

34. ПаньковС.Д., Марков А.П., Маркова Г.Г. и др. Способ подготовки проб щелочных растворов для аналитических целей. Авт.свид. СССР №1594371. Опубл. 23.09.90. Бюл. №35.

35. Лямина О.И., Куприянова Т.А., Гимельфарб Ф.А. // Журн. аналит. химии. – 1995. – **50**, №3. – С. 271.

36. Mantler M., Taut T. // X-ray spectrom. – 1989. – **18.** – P. 105108.

37. Щербаков К.Г., Гимельфарб Ф.А. // Журн. аналит. химии. – 1993. – **48**, №11. – С. 137.

38. Крашенников А.А., Строганов А.А. Способ спектрофлуоресцентного анализа замороженных растворов. Пат. России №2115913. Опубл. 20.07.98. Бюл. №20.

39. Экспериандова Л.П., Бланк А.Б., Спольник З.М., Чумак Я.Н. // Журн. аналит. химии. – 1997. – **52**, №9. – С. 952.

40. Экспериандова Л.П., Спольник З.М., Бланк А.Б. и др. Спосіб виготування випромінювача для рентгенофлуоресцентного аналізу розчинів та суспензій. Пат. України №20805А. Опубл. 27.02.98. Бюл. №1.

41. ГОСТ 2789-73 (СТ СЭВ 638-77) Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики.

42. Szucs M. // Photogr. Gelatin (Proc. IAG 5th Conf.). – 1989. – P. 317; Chem. Abstr. – 1990. – 112: 188793u.

43. Hermel H., Wappler H.J., Wustneck R. et al. // J. Int. Rec. Meter. – 1989. – **17**, No 3. – P. 207; Chem. Abstr. – 1989, 111: 105580c.

44. Sakashita Hirojumi, Nishiyama Nobuaki // Kyoshu Daigaku Chuo Bunseki Senta Hoku. – 1989. – No 7. – P. 29; Chem. Abstr. – 1990, 113: 99753j.

45. Церетели Г.И., Смирнова О.И. // Высокомолекулярные соединения. – 1991. – **A33**, №10. – С. 2243.

46. Bohinar B. Himadri , Jena S. Sidharthas // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**, No 4. – P. 3568.

47. Kristiansen Jesper, Hvidt Aase. // Acta Chem. Scand. – 1990. – **44**, No 2. – P. 144.

48. Djabourov Madeleine, Leblond Jacques // Proc. ACS Symp. Ser. – 1987. – **350.** – P. 211.

49. Леви С.М. // Коллоидный журнал. – 1960. – **22**, №5. – С. 599.

50. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. – Москва: Наука, 1974. – 268 с.

51. Перцевой Ф.В. Технология желейной продукции на основе студнеобразователей с качественно измененными функциональными свойствами: Дис… докт. техн. наук. – Харьков. – 1996. – 290 с.

52. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – Москва: Госхимиздат., 1963. – 528 с.

53. Эксперианд ова Л.П., Макаровская Я.Н., Бланк А.Б. и др. // Вестник ХГУ. Химия. – 1999. – Вып.3 (26), №432. – С. 148.

54. Lisetski L.N., Makarovskaya Y.N., Panikarskaya V.D., Eksperiandova L.P. // Colloid and Polym. Sci. – 2001. – **279.** – P. 283.

55. Goodall D.M., McBurney S.J., Tancock T.A. et al. // Gums Stab. Food Int. (Proc. Int. 4th Conf., 1987). – 1988. – P. 97.

56. Вейс А. Макромолекулярная химия желатина. – Москва: Пищ. пром., 1971. – 467 с.

57. Красовский А.Н., Николаев А.М., Шляков Б.П., Мнацаканов С.С. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1995. – **37**, №2. – С. 275.

58. ГОСТ 26185-84. Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа.

59. Luisi P.L., Scartazzini R., Haering G., Schurtenberger P. // Colloid and Polym. Sci. – 1990. – **268**, No 4. – P. 356.

60. Eksperiandova L.P., Blank A.B., Makarovskaya Y.N. // X-Ray Spectrom. – 1999. – **28.** – P. 24.

61. Эмульсии. / Пер. с англ. под ред. А.А. Абрамзона. – Ленинград: Химия, 1972. – 448 с.

62. Степанова Т.К., Леви С.М. // Природа студнеобразного состояния полимеров. – Саратов: Изд. Саратовского университета, 1972. – С. 8.

63. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. – Новосибирск: ВО Наука, 1994. – 264 с.

64. Фокина И.И., Эксперiандова Л.П., Бланк А.Б. // Вестн. Харьковск. ун-та. Химия. – 1998. – Вып.2, №420. – С. 93.

65. Eksperiandova L.P., Blank A.B., Fokina I.I. et al. // Anal. Chim. Acta. – 1999. – **396**, No 2. – P. 317.

66. Общая органическая химия. В 12-х томах / Пер с англ. ред. Н.К. Кочеткова. – Москва: Химия. – 1986. – **11.** – 736 с.

67. Никифорова В.Н., Зубенко А.В. Физико-химические основы производства сахарных кондитерских изделий. – Москва: Пищев. промышл., 1969. – 280 с.

68. Давидянц С.Б. // Химия и жизнь. – 1980. – №3. – С. 44.

69. Соколовский А.Л. Физико-химические основы производства карамели. – Москва: Пищепромиздат., 1961. – 132 с.

70. Експерiандова Л.П., Бланк А.Б., Потапова I.I., Макаровська Я.М. Спосiб виготування скловидного випромiнювача для рентгенофлуоресцентного аналiзу. Патент України №23417А. Опубл. 31.08.98. Бюл. №4.

71. Ревенко А.Г., Володин С.А., Уваров А.И. Способ подготовки образцов в виде полимерных пленок для анализа спектральными методами. Патент СССР №1485061. Опубл. 07.06.89, Бюл. №21.

72. Краснолуцкий В.П., Лосев Н.Ф., Полуянова Г.И., Беспалова Л.А. // Заводск. лабор. – 1998. – **64**, №11. – С. 26.

73. Pukhovskij A.V., Kolokol`ceva I.V., Permiakov Yu.V. // Proc. Int. Congr. Anal. Chem. – Moscow. – 1997. – **2.** – P. R8.

74. Pukhovskij A.V. // Proc. Int. Congr. Anal. Chem. – Moscow. – 1997. – **1.** – P. C20.

75. Iwatsuki M., Kyotani T., Koshimizu S. // Anal. Sci. – 1997. – **13**, No 5. – P. 807.

76. Sen N., Roy N.K., Das A.K. // Indian J. Technol. – 1989. – **27**, No 7. – P. 366; РЖХим. – 1990. – 16 Г 248.

77. Sen N., Roy N.K., Das A.K. // Talanta. – 1989. – **36**, No 6. – P. 697.

78. Цизин Г.И. // Труды III Всерос. конф. “Анализ объектов окружающей среды” (ЭКОАНАЛИТИКА`98). – Краснодар. – 1998. – С. 436.

79. Bhagavathy V., Reddy M.L.P., Prasada Rao T., Damodaran A.D. // J. Radioanal. and Nucl. Chem. art. – 1991. – **149**, No 1. – P. 35; РЖХим. – 1991. – 23 Г 153.

80. Carvalho M., Domingues M., Mantovano J., Filho E. // Chimia. – 1998. – **52**, No 7. – P. 342.

81. Уваров А.И., Володин С.А., Ревенко А.Г. // Заводск. лабор. – 1988. – **54**, №9. – С. 45.

82. Волков В.Ф., Семенова Е.Б., Герасимов С.А., Синицын В.Н. // Заводск. лабор. – 1988. – **54**, №12. – С. 46.

83. Rothe G., Koster P., Sfugmacher A. // Z. analyt. chem. B. – 1964. – **201.** – S. 241.

84. Макаровская Я.Н., Эксперианд ова Л.П., Бланк А.Б. // Журн. аналит. химии. – 1999. – **54**, №11. – С. 1167.

85. Експеріандова Л.П., Щербаков І.Б., Бланк А.Б. Спосіб виготовлення випромінювача у вигляді полімерної плівки для рентгенофлуоресцентного аналізу водних розчинів. Патент України №55995. Опубл. 15.03.2006. Бюл.

86. Бектуров Е.А., Бакаурова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 248 с.

87. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Москва: Химия, 1979. – 234 с.

88. Експеріандова Л.П., Макаровська Я.М., Бланк А.Б., Райгородський І.М. Спосіб виготовлення випромінювача у вигляді полімерної плівки для рентгенофлуоресцентного аналізу органічних екстрактів. Патент Україи №49315А. Опубл. 16.09.02. Бюл. №11.

89. Эксперiандова Л.П., Щербаков И.Б., Макаровская Я.Н., Бланк А.Б. // Вісник Харьк. Нац. Ун-ту. Хімія. – 2002. – Вип.9(32), №573. – С. 96.

90. Филин А.П. Прикладная механика твердого деформируемого тела. В 2-х томах. – Москва: Наука, 1975. – **1.** – 832 с.

91. Vanderborght B.M., Van Grieken R.E. // Anal. Chem. – 1977. – **49**, №2. – P. 311.

92. Vanderborght B., Verbeeck J.,Van Grieken R. // Bull. Soc. Chim. Belg. – 1977. – **86**, №1. – P. 23.

93. Belikov K.N., Blank A.B., Eksperiandova L.P. et al // X-ray Fluorescence Analysis: Preparation of Liquid Samples. Preprint ISC-2000-1. – Kharkov: Institute for Single Crystals of Ukrainian Academy of Science, 2000. – 14 p.

94. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе. – Москва: Наука, 2007. – 320 с.

95. Belikov K.N., Mikhailova L.I., Spolnik Z.M., Van Grieken R. // X-Ray Spectrom. – 2006. – **35**, No 2. – P. 112.

96. Химченко С.В., Эксперианд ова Л.П., Бланк А.Б. // Химия и технология воды. – 2007. – **29**, №6. – С. 506.

97. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. – Москва: Наука, 1998. – 269 с.

98. Запорожец О.А., Ищенко Н.В. // Химия и технология воды. – 2005. – **27**, №5. – С. 436.

99. Запорожец О.А., Петрунек Н.И., Калиниченко Е.В., Сухан В.В. // Химия и технология воды. – 1999. – **21**, №3. – С. 281.

100. Запорожец О.А. Адсорбированные на кремнеземах органические реагенты в комбинированных спектроскопических и тест-методах анализа: дис. … докт. хим. наук. – Киев. – 2003. –284 с.

101. Ryon R.W., Zahrt J.D. Polarized Beam X-Ray Fluorescence: Handbook of X-Ray Spectrometry / Eds. R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz. – New York: Marcel Dekker, 1993. – P. 491.

102. Kanngiesser B., Beckhoff B., Scheer J., Swoboda W. // X-Ray Spectrom. – 1992. – **20.** – P. 331.

103. Kang S.X., Sun X., Ju X. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B. – 2002. – **192.** – P. 365.

104. Yamada H., Saisho H., Hiraib T., Hirano J. // Spectrochim. Acta. B. – 2004. – **59.** – P. 1323.

105. McConnell M.L. // Proc. SPIE 4141. – 2001. – 157 p.

106. Rink I., Rostam-Khani P., Knoth J. et al. // Spectrochim. Acta. B. –2001. – **56.** – P. 2283.

107. Torcheux L., Degraeve B., Mayeux A., Delamar M. // Surf Interface Anal. – 1994. – **21.** – P. 192.

108. Tiwari M.K., Sawhney K.J.S. // Spectrochim. Acta. B. – 2003. – **58.** – P. 1895.

109. Tsuji K. // Spectrochim Acta. B. – 2005. – 60. – P. 1381.

110. Trainor T.P., Templeton A.S., Eng P.J. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2006. – **150.** – P. 66.

111. Tsuji K., Emoto T., Nishida Y. et al. // Anal Sci. – 2005. – **21**, №7. – P. 799.

112. Awane T., Kimura T., Nishida K. et al. // Anal. Chem. – 2003. – **75**, №15. – P. 3831.

113. Tsuji K., Saito K., Asami K. et al. // Spectrochim. Acta. Part B. – 2002. – **57**, №5. – P. 897.

114. Awaji N. // Spectrochim. Acta. B. – 2004. – **59**, №8. – P. 1133.

115. Stoev K.N., Sakurai K. // Spectrochim. Acta. B. – 1999. – **54.** – P. 41.

116. Kuczumow A., Schmeling M., Van Grieken R. // J. Anal. At Spectrom. – 2000. – **15.** – P. 535.

117. Shcherbakov I.B., Eksperiandova L.P., Kalinin B.D. // International conference “Analytical Chemistry & Chemical Analysis”. Abstracts. – Kiev. – 2005. – P. 147.

118. Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. – Москва: ВНИРО, 1990. – 47 с.

Глава 4
Рентгенофлуоресцентный анализ с предварительным кристаллизационным концентрированием примесей (аналитическое применение)

Исследование закономерностей низкотемпературной направленной кристаллизации (ННК) водных растворов с низкой и средней концентрацией солей (разделы 2.2, 2.3) показало, что на степень оттеснения практически всех примесей, независимо от их природы, влияют только условия кристаллизации и уровень общей минерализации этой воды. Чем больше в воде растворенных солей, тем хуже оттесняются примеси. В частности, для дистиллированной воды, как правило, характеристические коэффициенты $k_L \approx 0.06$, а для водопроводной чаще всего $k_L \sim 0.2$; при этом k_L можно существенно уменьшить, если процесс кристаллизации проводить при малой скорости. Применение ННК для анализа позволяет **снизить пределы определения** примесей на 1–2 порядка.

Кроме того, уникальные особенности ННК позволили реализовать нестандартные приемы анализа. Так, благодаря впервые установленному факту разделения концентрата, полученного в результате ННК, на твердую и жидкую фазы стало возможным использовать этот процесс для **одновременного концентрирования и разделения** примесей, в частности, Cr(III) и Cr(VI) – см. табл. 2.11 в разделе 2. А корреляция между общим содержанием растворенных солей и протяженностью непрозрачной части ледяного слитка, связанная с наличием неравновесной области, делает возможным быстро определять **степень минерализации природной воды** и **оценивать ее анионный состав**, не прибегая к химическому анализу (см. табл. 2.6 и рис. 2.12 в разделе 2). Такая оценка очень важна при экологическом мониторинге, а также при проверке лечебных и питьевых вод на предмет их фальсификации.

Так как после ННК получают небольшие **жидкие концентраты** (приблизительно 2 мл), удобными методами для их анализа являются методы, рассчитанные на анализ растворов малого объема, например, такие, как атомная абсорбция, спектрофотометрия и рентгенофлуоресцентная спектрометрия с использованием подходящего излучателя. Как уже отмечалось (раздел 3), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) универсален по отношению к определяемым элементам, отличается избирательностью, имеет удовлетворительные метрологические характеристики, пригоден для многоэлементного анализа широкого круга объектов, в частности, для анализа функциональных материалов, контроля состояния сточных и природных вод. Показано, что для РФА концентратов, полученных ННК **водных растворов**, наилучшими формами излучателей являются изготовленные из этих концентратов путем несложной термообработки квазитвердые излучатели на основе гелеобразующего агента (желатина или агара), полимерные органические стекла (карамели) на основе сахарозы и полимерные пленки. **Органические концентраты**, полученные после экстракционного концентрирования, могут быть превращены в тонкие полимерные пленки или органогели. Следует заметить, что при анализе природной воды гумусовые вещества, присутствующие в природной воде, в случае такого концентрирования мешают извлечению примесей перед их последующим рентгенофлуоресцентным определением, поэтому для разрушения гуматов предложено предварительно обрабатывать пробы ультразвуком (см. раздел 6). Общую схему изготовления квазитвердых излучателей из жидких концентратов иллюстрирует рис. 4.1.

Поскольку, как было показано в разделе 3, желатиновые излучатели отличаются радиационной стойкостью и остаются упругими в широких диапазонах pH анализируемого раствора, это позволило их использовать для **анализа твердых объектов** после переведения в раствор. Для этой же цели пригодны и стекловидные (карамельные) на основе сахарозы излучатели. Примером такого анализа может служить определение меди в высокотепмературной сверхпроводящей керамике на основе купрата иттрия-бария. В случае изготовления гелеобразного излучателя растворяли измельченную навеску керамики в небольшом объеме смеси азотной и хлороводородной кислот, разбавляли полученный раствор до подходящей для образования геля кислотности, вводили сухой желатин и готовили квазитвердый

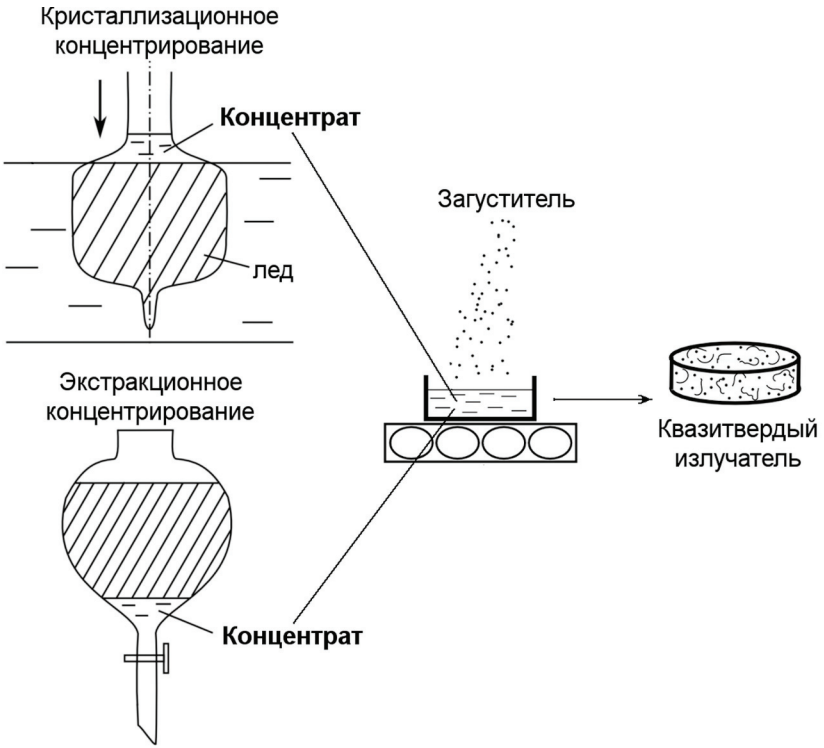

Рис. 4.1. Схема разработанных способов изготовления квазитвердых излучателей из жидких концентратов

излучатель. При изготовлении карамельного излучателя навеску керамики обрабатывали небольшим количеством концентрированной азотной кислоты, аликвотную часть полученного раствора помещали в тигель, нейтрализовывали избыток кислоты, прибавляли сахарозу и изготавливали излучатель. Оказалось, что при определении меди в интервале ее содержаний 24–34 мас.% случайные погрешности невелики ($s_r = 0.014$), а систематические незначимы.

В случае РФА излучателей на основе **угольных** (АУ) **сорбатов** при использовании пленочных излучателей сходимость результатов определения модельных примесей Cu(II) или Ni(II) с концентрацией 0.5 мг/л характеризуется относительным стандартным отклонением $s_r = 0.09$; для Cu(II) или Ni(II) с концентрацией 0.08 мг/л $s_r = 0.07$.

В случае гелеобразных излучателей для 3 мг/л Cu(II) $s_r = 0.15$. Предел определения $C_{\lim}$, оцененный из концентрационной зависимости относительного стандартного отклонения и соответствующий $s_r = 0.3$, в случае пленочных излучателей равен 0.05 мг/л для Cu(II) и 0.01 мг/л для Ni(II). При определении Cu(II) с использованием гелеобразных излучателей $C_{\lim} = 1.5$ мг/л.

Следует заметить, что воспроизводимость и предел определения РФА с применением гелеобразных излучателей хуже, чем в случае пленочных, поэтому гелеобразные излучатели рекомендуется использовать для определения больших концентраций элементов или для предварительной оценки их содержаний. Несколько лучшими метрологическими характеристиками обладают стекловидные излучатели-карамели. Пленочные излучатели, требующие гораздо большего, чем гелеобразные и карамельные, времени на их изготовление, следует предпочитать для получения более точных результатов или для определения малых содержаний элементов. Примечательно, что гелеобразные и карамельные излучатели пригодны при всех видах градуировки РФА, в том числе, способом внутреннего стандарта; последние были использованы при анализе различных типов вод.

Метрологические характеристики разработанных методик анализа природных вод с применением кристаллизационного концентрирования приведены в табл. 4.1. Сводная табл. 4.2 содержит характеристики методик РФА функциональных материалов и различных вод с кристаллизационным концентрированием и без него. Систематические погрешности, для выявления которых использовался критерий Стьюдента, во всех случаях оказались незначимы. Предел обнаружения ($C_{\min}$) оценивался по критерию 3σ, предел определения $C_{\lim} = 2C_{\min}$ (см. раздел 9).

Особого внимания заслуживает **вариант РФА-СО** (в режиме скользящего отражения), описанный в разделе 3.4. Как уже отмечалось, РФА-СО обладает рядом преимуществ перед традиционным РФА, поскольку при его использовании практически отсутствует фон; благодаря этому улучшается сходимость и воспроизводимость результатов анализа, а пределы обнаружения значительно снижаются. Измерения рентгеновской флуоресценции при проведении анализа в режиме скользящего отражения производили с применением специально сконструированной обоймы (см. рис. 3.19), которую вставляли в традиционный прободержатель спектрометра. Излуча-

Таблица 4.1.[*)] Характеристики ААС и СФ методик определения примесей в природной воде с применением кристаллизационного концентрирования ($k_L = 0.2$, $g = 0.95$, $f = 11$мм/ч)

Примесь	ПДК, мг/л	Тип воды	Метод анализа	Предел определения $C_{\lim}$, мг/л	Интервал концентраций, C, мг/л	s_r[**)]
Cr (III)	0.5	питьевая, рыбохозяйственные водоемы	ААС	$3 \cdot 10^{-3}$	0.04–1.6	0.08
Cr (VI)	0.05	питьевая, рыбохозяйственные водоемы	ААС	$3 \cdot 10^{-3}$	0.07–2.5	0.06
I^-	–	питьевая	СФ	$5 \cdot 10^{-2}$	0.2–2.0	0.14
Cl^-	50–100	для орошения почвы	СФ	$1 \cdot 10^{-1}$	–	0.08
NO_2^-		питьевая	СФ	$1 \cdot 10^{-2}$	0.01–0.04	0.12
NO_3^-		питьевая	СФ	$8 \cdot 10^{-3}$	0.01–0.08	0.12
BO_3^{3-}		питьевая, рыбохозяйственные водоемы	СФ	$2 \cdot 10^{-2}$	0.5	0.07
PO_4^{3-}		проточные водоемы	СФ	$5 \cdot 10^{-2}$	0.1–5	0.13
Фенол	0.001	питьевая, рыбохозяйственные водоемы	СФ	0,001	0.02–0.4	0.13

[*)] ААС – атомноабсорбционная спектрометрия (спектрофотометр САТУРН), СФ – спектрофотометрия (фотоэлектроколориметр ФЭК-60-44-2)

[**)] s_r приведены для середины указанного интервала концентраций

Таблица 4.2.*) Методики РФА функциональных материалов, сырья и вод различного назначения с использованием квазитвердых излучателей (СПАРК-1, $\tau = 40$ с, $U_a = 18$ кВ, $I = 20$ мА)

Исследуемый объект	Элементы	Вид излучателя	$C_{\min}$ ($C_{\lim}$)	Примечания
1	2	3	4	5
ВТСП керамика	Y, Ba, Cu	Гелеобразный желатиновый	3–5 мас.%	Без конц-ния
ВТСП керамика	Y, Ba, Cu	Стекловидный – карамель	1–3 мас.%	Без конц-ния
Раствор CsI (сырье для ФМ)	Zn	Гелеобразный крахмальный	$5 \cdot 10^{-4}$ мас.%	ННК, $k_L = 0.2$; $g = 0.98$
Сточная вода	Zn	Гелеобразный крахмальный	5 мг/л	Без конц-ния
Сточная вода электролитических производств	Fe	Стекловидный – карамель	0.5 мг/л	Без конц-ния
Сточная вода электролитических производств	Ni	Стекловидный – карамель	0.1 мг/л	Без конц-ния
Сточная вода электролитических производств	Cu	Гелеобразный – из акрилового кремнийорганического полимера	5 мг/л	Без конц-ния
Сточная вода электролитических производств	Cu	Пленочный (желатин+глицерин)	0.1 мг/л	Без конц-ния
Сточная вода производства монокристаллов ZnSe	Se	Стекловидный – карамель	0.05 мг/л	ННК, $k_L = 0.2$; $g = 0.98$

продолжение таблицы 4.2.

1	2	3	4	5
Сточная вода электролитических производств, а также производства монокристаллов ZnSe	Zn	Стекловидный – карамель	0.5 мг/л	Без конц-ния
Природная вода	Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Bi, Ag, Cd	Гелеобразный желатиновый	0.01–0.04 мг/л	ННК, $k_L = 0.2$; $g = 0.98$
Природная вода	Co	Органогелевый	0.5 мг/л	Экстракция карбамата, $CHCl_3$
Природная вода	As, Se	Пленочный (карбосил-70)	2.5–5 мкг/л	Экстракция карбамата, $CHCl_3$
Дистиллированная вода	Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Bi, Ag, Cd	Гелеобразный желатиновый или агар-агаровый	0.5–3 мг/л	Без конц-ния

*) Значения s_r для концентраций $\approx 10C_{\lim}$ составляют 0.04–0.15

телями служили пластифицированные глицерином желатиновые пленки. В табл. 4.3 на примере анализа природной воды приведено сравнение метрологических характеристик разработанных методик традиционного РФА, РФА-СО с предварительным концентрированием с помощью ННК и без него. Видно, что использование режима скользящего отражения позволило даже без предварительного кристаллизационного концентрирования снизить пределы обнаружения элементов в 10–100 раз и расширить диапазон определяемых элементов. Следует подчеркнуть, что описанное в разделе 3 простое техническое решение для реализации РФА-СО вместо существенной переделки рентгенооптики спектрометра, как это делалось другими авторами, позволяет применять один и тот же

Таблица 4.3*) Метрологические характеристики методик РФА природной воды ($V=2$ мл) с применением пленочных желатиновых излучателей (СПАРК-1, $\tau=400$ с; $U_a=25$ кВ, $I=20$ мА)

Элемент	РФА традиционный, без концентрирования			Режим РФА-СО, без концентрирования			Режим РФА-СО, с концентрированием ($k_L=0.2$; $g=0.98$; $f=11$ мм/ч)			ПДК, мг/л, для рыб.-хоз. водоемов
	Диапазон определяемых содержаний, мкг	C_{min}, мкг	s_r	Диапазон определяемых содержаний, мкг	C_{min}, мкг	s_r	Диапазон определяемых содержаний, мкг	C_{min}, мкг	s_r	
Zr	Определение невозможно			2–500	1	0.07	0.02–1	0.01	0.12	0.07
Y				2–500	1	0.06	0.02–1	0.01	0.11	Не регл.
Sr	100–1000	50	0.15	1–500	2	0.08	0.01–1	0.005	0.09	7.0
Br	100–500	50	0.10	5–500	2	0.09	0.05–2	0.02	0.08	2.0
Se	50–500	25	0.15	5–500	2	0.08	0.05–2	0.02	0.08	0.0016
As	50–500	25	0.10	5–500	2	0.09	0.05–2	0.02	0.11	0.01
Zn	50–1000	25	0.08	1–1000	0.5	0.06	0.01–1	0.005	0.10	0.01
Cu	20–1000	20	0.07	1–1000	0.5	0.05	0.002–1	0.001	0.08	0.005
Ni	5–500	2	0.06	0.2–500	0.1	0.06	0.002–1	0.001	0.08	0.01
Co	5–500	2	0.08	0.2–500	0.1	0.05	0.002–1	0.001	0.07	0.005
Bi	50–1000	25	0.09	5–500	2	0.07	0.05–2	0.02	0.11	0.05
Pb	50–1000	25	0.08	1–500	0.5	0.09	0.01–1	0.005	0.08	0.001
Hg	100–1000	50	0.07	1–500	0.5	0.09	0.01–1	0.005	0.12	0.0001

*) C_{min} оценивали по 3σ-критерию, s_r из числа опытов $n=5$ рассчитывали для середины концентрационных диапазонов

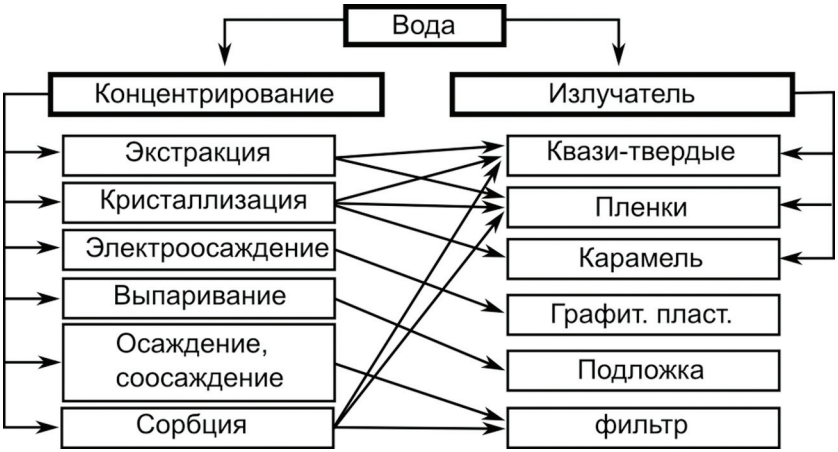

Рис. 4.2. Сочетание предварительного концентрирования примесей с наиболее подходящим типом излучателя для РФА

спектрометр, в зависимости от поставленной задачи, как для его работы в указанном режиме (со специальной обоймой), так и в традиционном режиме (со стандартной обоймой).

Обобщив результаты собственных исследований по пробоподготовке для РФА жидких сред и сопоставив их с литературными данными (см. раздел 3.3), освещающими общее состояние этой проблемы, автор берет на себя ответственность утверждать, что в РФА жидкостей находят применение те методы концентрирования, которые позволяют в процессе обогащения получать удобные для анализа излучатели. Схема сочетания разных методов концентрирования примесей и наиболее удачных излучателей показана на рис. 4.2.

Таким образом, найденные закономерности низкотемпературной направленной кристаллизации дают возможность выбирать условия, являющиеся оптимальными для группового концентрирования микропримесей из водных растворов. Перспективным является сочетание этого процесса и многоэлементного рентгенофлуоресцентного анализа с применением квазитвердых излучателей, изготовленных из получаемых жидких концентратов. Такое сочетание обеспечивает решение одной из актуальных задач аналитической химии – повышение чувствительности и точности химического анализа функциональных материалов и объектов окружающей среды, в частности, сточной, природной и питьевой воды.

ЧАСТЬ II

МИНИАТЮРИЗАЦИЯ АНАЛИЗА И ЕГО ПРОВЕДЕНИЕ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ. АКВАМЕТРИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ХИМИЧЕСКАЯ МЕТРОЛОГИЯ

Глава 5
Тест-анализ

Поскольку часто бывает достаточным проведение скрининга объектов окружающей среды с целью обнаружения интересующей аналитика примеси или оценки уровня ее содержания, все более прочные позиции занимают экспрессные тест-методы. Поэтому при такой постановке задачи нет необходимости проводить рутинный, зачастую сложный, анализ в лабораторных условиях. В настоящее время имеется довольно большой набор тест-средств [1], выбор которых для каждого конкретного случая производится с учетом аналитической реакции, положенной в основу тест-методики. Как правило, тест-анализ заключается в визуальном сравнении окраски анализируемой пробы со стандартной цветовой шкалой, реже – в фиксировании времени появления окраски аналита.

Чаще всего для построения шкалы сравнения в качестве тест-средства используют аналит, нанесенный на твердый носитель: бумагу, пленку, полимер, активированный уголь, оксиды металлов, порошки органических и неорганических соединений [2] (рис. 5.1). Так как чувствительность тест-определения, как правило, невысока, прибегают к предварительному, чаще всего, сорбционному концентрированию. Важно, что использование сорбции, кроме концентрирования микрокомпонентов, зачастую обеспечивает высокую селективность их определения в присутствии макрокомпонентов природной воды [3, 4]. Для такого концентрирования подходит большая группа сорбентов, содержащих природные [5] или привитые комплексообразующие группировки [6, 7], или вещества, способные сорбировать комплексы определяемых элементов, образованные в водном растворе [8]. К последним можно отнести целлюлозу, пенополиуретаны (ППУ), волокнистые наполненные сорбенты и полимерные ионообменники. Установлено, что морские водоросли Laminaria являются природными биоконцентраторами перхлоратов и иодидов [9].

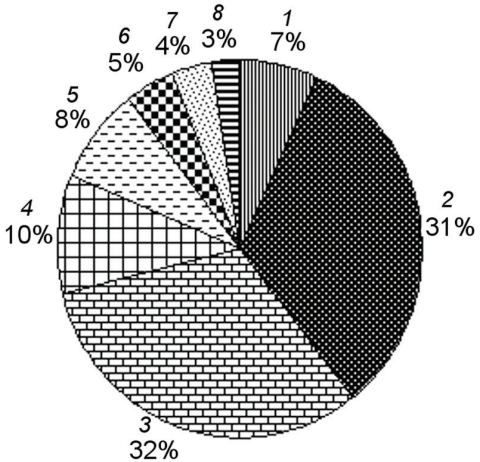

Рис. 5.1. Диаграмма частоты цитирования (%) работ с использованием разных твердых сорбентов для извлечения из растворов или определения тяжелых металлов: *1* – активированные угли, графит, *2* – силикагели (кремнеземы), *3* – полимерные сорбенты, *4* – целлюлоза (бумага), *5* – волокнистые сорбенты, *6* – гидроксиды и оксиды металлов, *7* – нафталин, *8* – цеолиты. Диаграмма построена по результатам анализа свыше 200 публикаций за последние 10 лет

Широкое применение в аналитической практике для сорбционного концентрирования нашли ППУ. Пенополиуретаны – это класс гетероцепных полимерных сорбентов, содержащих уретановые, мочевинные, амидные, простые и сложноэфирные и другие группировки. В обзоре [10] и монографии [11] подробно рассмотрены свойства и возможности практического применения ППУ для концентрирования различных микропримесей. Представляет большой интерес применение ППУ для анализа сорбатов с привлечением спектроскопии диффузного отражения или тест-методов [10, 12–15].

Сотрудниками НТК “Институт монокристаллов” на примере определения перхлоратов изучались особенности применения ППУ в тест-анализе. Являясь основными компонентами твердого ракетного топлива и взрывчатых веществ, перхлораты попадают в почву и поверхностные воды и аккумулируются щитовидной железой человека вместо йода (иодидов). Это приводит к тяжелым гормональным расстройствам организма. Поэтому возникает необходимость оперативного внелабораторного контроля их содержания в объектах окружающей среды. В СанПиН Украины [16] указана ПДК перхлоратов в питьевой воде, равная 4 мг/л (или 5 мг/л для NH_4ClO_4).

5.1. Условия определения перхлоратов

Для определения малых количеств перхлоратов чаще всего применяют спектрофотометрию (с использованием их ионных ас-

социатов с катионными красителями) [17], ионометрию с помощью перхлорат-ионоселективного электрода [18], а также ионную хроматографию [19] и хроматомасс-спектрометрию [20]. Последняя отличается наиболее высокой чувствительностью, но требует сложного и дорогого лабораторного оборудования. Описаны прямое (по аналитическим линиям ClK_{α} или ClK_{β} в вакууме) [21] и косвенное в виде AgCl (по аналитической линии AgK_{α}) рентгенофлуоресцентное определение перхлоратов [22]. Сведения о тест-определении перхлоратов в литературе отсутствуют.

Представляется, что наиболее подходящим для разработки метода контроля содержания перхлоратов в объектах окружающей среды в полевых условиях является образование ионного ассоциата (ИА) перхлоратов с катионным красителем. Способом концентрирования, одновременно пригодным для использования концентратов в качестве основы при построении стандартной цветовой шкалы, может служить сорбция на ППУ. В связи с этим сначала рассмотрим условия экстракционно-спектрофотометрического и сорбционно-спектроскопического (по спектрам диффузного отражения) методов определения перхлоратов.

5.1.1. Определение малых содержаний перхлоратов

Спектрофотометрия и спектроскопия диффузного отражения, являющиеся **инструментальными методами**, в сочетании с предварительным экстракционным или сорбционным концентрированием позволяют определять малые содержания перхлоратов.

Методы *экстракционно-спектрофотометрического* определения перхлоратов основаны на извлечении органическим растворителем ионного ассоциата перхлорат-ионов с катионными красителями. Такими красителями могут служить красители тиазинового ряда (метиленовый голубой, нейтральный красный) и трифенилметанового ряда (бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый, кристаллический фиолетовый и др.). Описано также использование 2,9-диметил-1,10-фенантролина [23]. Авторами [24] разработан способ экстракционно-спектрофотометрического определения перхлоратов с тионином (7-амино-3-имино-3Н-фенотиазин), известный под названием фиолетовый Лаута [25]). Там же было показано, что этот краситель является достаточно селективным по отношению к перхлорат-ионам, образуя при pH = 3 ИА (состава 1 : 1) синего цвета, который хорошо экстрагируются метилизобутилкетоном.

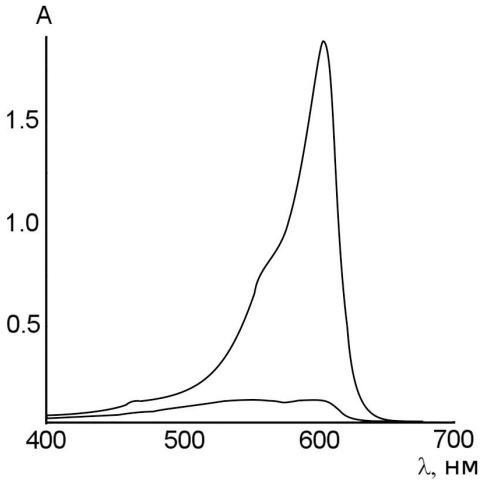

Рис. 5.2. Спектр поглощения экстракта ИА перхлорат-ионов с тионином в метилизобутилкетоне (верхняя кривая – спектр экстракта ИА, нижняя – холостой пробы)

Сотрудниками НТК "Институт монокристаллов" [26] для исследования условий определения перхлоратов был выбран тионин, который, как выяснилось, выгодно отличается от других красителей малым поглощением холостой пробы (рис. 5.2). Этими же авторами исследовано влияние анионов (NO_3^-, I^-, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-), а также гуматов и АПАВ (додецилсульфата), наиболее вероятно встречающихся в природной воде, на результаты фотометрирования перхлоратов. В качестве критерия мешающего действия использовали критерий Стьюдента, сравнивая значения светопоглощения (A) растворов, содержащих перхлораты и тионин, без добавки и с добавками посторонних ионов (о применении указанного критерия см. разд. 9). Показано, что определению 1 мг/л перхлоратов не мешают 400-кратные избытки Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, 120-кратный избыток NO_3^-, 2-кратный избыток I^-, 10-кратный избыток гуматов и равные количества (1-кратный избыток) АПАВ. Градуировочный график, учитывающий светопоглощение холостого раствора, который не содержит перхлоратов, построенный в координатах ΔA от концентрации (C), представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат. Предел определения (C_{lim}) перхлоратов, оцененный как $C_{\text{lim}} = 2C_{\text{min}} = 6s_{\text{хол}}$ (предел определения в 2 раза превышает предел обнаружения) [27, 28], соответствует 0.05 мг/л.

При сорбционно-спектроскопическом определении перхлоратов использовали ППУ, который вот уже более 30 лет применяется для сорбционного концентрирования неорганических и органических веществ [10, 12]. Ионные соединения на ППУ чаще всего сорбируются в виде ИА. Зачастую образующиеся ИА являются интенсивно окрашенными или люминесцирующими соединениями, что позволяет использовать для исследования спектроскопию диффузного отражения (СДО).

Установлено [29], что сорбция ИА на ППУ усиливается с увеличением радиуса и гидрофобности аниона-партнера в ряду:

$$Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < SCN^- < ClO_4^- .$$

При этом одна из схем механизма сорбции ИА на ППУ, предложенная в цитируемой работе, подобна механизму жидкостной экстракции, и заключается в следующем. Сначала образуется ИА с анионом-партнером в водном растворе по уравнению:

$$R^+ + X^- \rightleftarrows RX$$

Затем ИА распределяется между водной фазой и фазой ППУ, растворяясь в гидрофобной матрице ППУ:

$$RX \rightleftarrows (RX)_{\text{ППУ}}$$

В СДО аналитическим сигналом (подобным оптической плотности в спектрофотометрии) служит функция Кубелки-Мунка (F), которая связывает диффузное отражение (R) с концентрацией окрашенного соединения в твердой фазе [30]:

$$F = (1-R)^2 / 2R = \beta/S = 2{,}3\varepsilon C/S ,$$

где β – коэффициент поглощения, ε – молярный коэффициент поглощения сорбата, C – концентрация сорбата, S – коэффициент рассеяния света. Линейная связь F с концентрацией сорбата справедлива для бесконечно толстого слоя мелкодисперсных и слабопоглощающих образцов.

Авторами [26] при исследовании условий сорбционно-спектроскопического определения перхлоратов в качестве рабочей выбрана $\lambda = 613$ нм, соответствующая минимальному значению диффузного отражения таблетки ППУ (массой 0.025 г), на которой сорбирован ИА перхлоратов (10 мг/л) с тионином. Показано, что сорбционное равновесие в данной системе устанавливается в течение ~ 60 мин, а нагревание исследуемых растворов вплоть до $\sim 90°C$ не приводит к усилению сорбции. При оценке влияния мешающих примесей анионов (NO_3^-, I^-, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-), гуматов и АПАВ додецилсульфата с помощью критерия Стьюдента выяснилось, что сорбционно-спектроскопическому определению 1 мг/л перхлоратов не мешают 200-кратные избытки Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, 30-кратный избыток NO_3^-, 2-кратный избыток I^-, 10-кратный избыток гуматов и равные количества АПАВ. Градуировочный график для диапазона концентраций перхлоратов 1–10 мг/л, учитывающий диффузное отражение холостой пробы (без перхлоратов), и построенный в координатах ΔF от C, линеен и проходит через их начало. Предел определения, оцененный из концентрационной зависимости относительного стандартного отклонения [28] и соответствующий $s_r = 0.3$, равен 1.5 мг/л.

Визуальное тест-определение [26] основано на сорбции ИА с тионином на таблетках из ППУ и последующем визуальном сравнении синей окраски этих таблеток с предварительно построенной стандартной цветовой шкалой, в которой концентрация перхлоратов в каждой последующей таблетке, отличается от предыдущей в 2 раза [31]. При этом условия образования ИА и его сорбции на ППУ такие же, как описанные выше условия экстракционно-спектрофотометрического и сорбционно-спектроскопического определения. Окрашенные таблетки размещаются на листе белой офсетной бумаги в порядке возрастания интенсивности окраски (концентрации). Для определения концентрации перхлоратов в анализируемом растворе с неизвестной концентрацией перхлоратов сравнивают окраску таблетки ППУ, полученной после сорбции на ней ИА, со стандартной цветовой шкалой, и делают заключение, какой окраске на шкале соответствует окраска анализируемой таблетки. Если окраска этой таблетки соответствует промежуточной между двумя соседними таблетками на шкале, то за искомую концентрацию принимают среднее арифметическое концентраций перхлоратов, соответствующих этим двум таблеткам.

Оценку влияния мешающих примесей анионов (NO_3^-, I^-, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-), гуматов и АПАВ, как и в предыдущих случаях, авторы [26] проводили с помощью критерия Стьюдента. Оказалось, что визуально-тестовому определению 1 мг/л перхлоратов не мешают 100-кратные избытки Cl^-, SO_4^{2-} и HCO_3^- (при их совместном присутствии), 10-кратный избыток NO_3^-, 2-кратный избыток I^-, 3-кратный избыток гуматов и равное количество додецилсульфата. Для надежной оценки предела обнаружения перхлоратов визуально-тестовым методом использовался способ, основанный на установлении области ненадежной реакции (диапазона концентраций, в котором часть проб дают положительную реакцию, а другие пробы – отрицательную). Понятие об области ненадежной реакции было предложено Ф. Эмихом (F. Emich, 1919) и введено в практику аналитической химии Н.П. Комарем [32]. Авторами [26] с целью минимизации влияния субъективных факторов были рассчитаны вероятности (средние значения эмпирических частот обнаружения) $P(C) = n_{\text{pos}}/(n_{\text{pos}} + n_{\text{neg}})$ для каждой группы независимых наблюдателей, принимающих участие в эксперименте, где n_{pos} – число положительных ответов наблюдателей, n_{neg} – число отрицательных (рис. 5.3). При этом, в соответствии с рекомендациями [33], каждая эмпирическая частота для изучаемого диапазона концентраций (0.25–5 мг/л) была получена на основе 50–60 независимых наблюдений.

В результате проверки соответствия концентрационных зависимостей $P(C)$ различным видам теоретических распределений (нормального, логнормального, Вейбулла, Пуассона, экспоненциального) установлено, что в области ненадежной реакции соблюдается закон нормального распределения. В этом случае предел надежного обнаружения перхлоратов, найденный из рис. 5.3 при вероятности обнаружения ($P = 0.95$) [34], равен 1.8 мг/л. Область концентраций, лежащая ниже 1.8 мг/л, является областью ненадежной реакции.

Таким образом, показано, что при определении перхлоратов в воде наиболее чувствительным является экстракционно-спектрофотометрический метод, а менее чувствительные инструментальный сорбционно-спектроскопический по спектрам диффузного отражения и визуально-тестовый методы имеют близкие характеристики. Большим преимуществом сорбционно-спектроскопической методики перед экстракционно-спектрофотометрической является

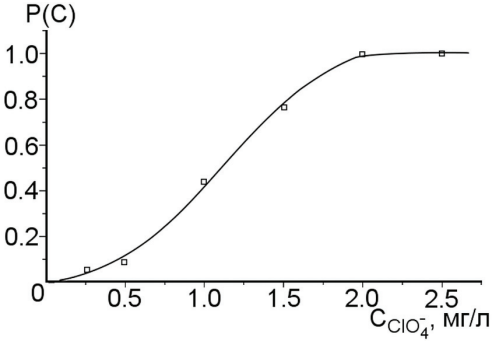

Рис. 5.3. Зависимость вероятности обнаружения $P(C)$ перхлоратов от их концентрации в растворе

отказ от токсичного метилизобутилкетона. Кроме того, эта, а также визуально-тестовая методики могут быть рекомендованы для контроля качества воды в полевых условиях при использовании портативной переносной измерительной аппаратуры.

5.1.2. Ряд Фибоначчи в тест-анализе. Граница зрительного восприятия

Проблеме оптимизации построения цветовой шкалы сравнения для визуального колориметрического анализа уделяется постоянное внимание. Шкалу можно готовить так, чтобы концентрация C определяемого элемента в последовательно расположенных пробах увеличивалась в соответствии либо с арифметической, либо с геометрической прогрессией. Еще Н.П. Комарь утверждал, что результаты анализа с использованием геометрической прогрессии, в отличие от арифметической, характеризуются постоянной по всей шкале относительной погрешностью, и ее применение в колориметрии предпочтительно [35]. А.К. Бабко в своей книге отмечал [36, с. 173], что наилучшее восприятие человеком различия окраски растворов наблюдается при построении шкал в геометрической прогрессии, а в случае, когда проба, не содержащая определяемого элемента, имеет собственную окраску, можно строить арифметическую шкалу. В той же книге [36, с. 222] описан критерий, равный 10%, для оценки минимального шага шкалы при построении колориметрических шкал на основе окрашенных растворов. Позже В.М. Иванов с сотр. [37, 38] по аналогии с критерием, предложенным А.К. Бабко для растворов, при построении твердофазных цветовых шкал ввел критерий общего цветового различия $\Delta E = 10$, оцениваемый

инструментально. В работе [39] обсуждается статистический подход для коррекции градуировочной шкалы, поскольку, как утверждают авторы, только совокупность достаточно большого числа реальных наблюдателей может дать адекватную оценку шага шкалы. Видно, что до сих пор нет единого критерия для оценки минимального шага цветовой шкалы. Следует отметить, что в визуальной колориметрии важен правильный выбор условий наблюдения элементов шкалы. Этот вопрос описывается лишь в общих чертах, например, в монографии [40]. В частности, практически нет публикаций, посвященных выбору фона, на котором правильнее сравнивать элементы шкалы.

В связи с этим сотрудники НТК "Институт Монокристаллов" [41] на примере визуально-тестового определения перхлоратов исследовали еще один способ оценки минимального концентрационного шага для построения цветовой шкалы сравнения, а также условия рассматривания элементов этой шкалы и контрольной пробы при проведении анализа. При выборе шага шкалы сравнения исходили из всемирно известного числа золотого сечения "Фи" (числа Фибоначчи, равного 1.618), практически повсеместно реализуемого в природе [42, 43].

Коэффициент геометрической прогрессии $q = C_{n+1}/C_n$, как правило, выбирается экспериментально и, чаще всего, минимальный коэффициент равен 2. На примере такого ряда (0); 1; 2; 4; 8; 16; 32; 64 и т. д. видно, что, если исследуемая проба имеет промежуточную между двумя соседними точками окраску (концентрацию) на шкале, то абсолютная погрешность результатов колориметрирования $\Delta_{абс} = (C_{n+1} - C_n)/2$ составляет (0.5); 0.5; 1.0; 2.0; 4.0; 8.0; 16 и т. д. единиц концентрации (Е.К.). Это соответствует относительной (по отношению к середине интервала) погрешности (1); 0.33; 0.33; 0.33; 0.33; 0.33; 0.33 и т. д. ($\Delta_{отн} = (C_{n+1} - C_n)/(C_{n+1} + C_n)$).

При построении ряда Фибоначчи каждый последующий член равен сумме двух предыдущих: (0); 1; 2; 3; 5; 8; 13; 21; 34; 55 и т. д. [42]. Можно видеть, что для начального участка этого ряда ((0); 1…3) выполняется арифметическая прогрессия (где $q_{арифм} = 1$), но, начиная с 4-го члена (5; 8; …), прогрессия асимптотически приближается к геометрической с $q = 1.618$. Использование этого ряда приводит к уменьшению абсолютной и относительной погрешностей анализа. Так, для ряда Фибоначчи $\Delta_{абс}$ составляет (0.5); 0.5; 0.5; 1; 1.5; 2.5; 4.0; 6.5; 10.5 и т. д. Е.К., а $\Delta_{отн}$ составляет (1); 0.33; 0.20; 0.25; 0.23; 0.24; 0.24 и т. д.

Пригодность ряда Фибоначчи для построения шкалы сравнения была проверена статистически на визуальном тест-определении перхлоратов в виде их ИА с тионином, сорбированных на ППУ. Готовили набор таблеток ППУ с разными содержаниями перхлоратов (концентрации выражали в мг/л, нулевая точка не содержала перхлораты, но тоже имела окраску) в соответствии либо с рядом Фибоначчи, либо с геометрической прогрессией, имеющей коэффициент прогрессии 1.5 или 2. Располагали таблетки на белом фоне в порядке возрастания концентрации перхлоратов и сравнивали их синюю окраску между собой. Оценку минимального шага (интервала концентраций между двумя соседними точками шкалы) осуществляли с помощью вероятностного подхода, примененного авторами [44] для оценки предела обнаружения. По результатам наблюдений делали вывод о вероятности "попаданий", которую оценивали, как отношение числа правильных ответов к общему числу наблюдателей. При этом производили сравнение цветов двух слабо различимых глазом проб на шкале, рассматривая каждый интервал как отдельную область ненадежной реакции. Большому числу независимых наблюдателей (более 100 студентам) задавали вопрос: "Различаются ли между собой (и в какую сторону) по интенсивности синей окраски соседние таблетки на шкале, или они равны?". Минимальным шагом шкалы считали концентрацию, равную разности соседних концентраций шкалы, определяемую с вероятностью 0.9, поскольку $\sim$10% населения, не ведая того, имеет аномальное цветовое зрение и не может дать объективную оценку [40, 45]. Оказалось, что из 120 независимых наблюдателей $\sim$90% дали правильный ответ, т. е. вероятность "попаданий" как раз оказалась равной 0.9. Отметим, что авторы [39] тоже статистически оценивали минимальный шаг геометрической шкалы при определении фосфатов с привлечением большого числа "наивных" наблюдателей, но использовали при этом несколько другой подход – изучение разброса результатов вокруг истинного значения.

Как уже отмечалось, геометрическая прогрессия для колориметрической шкалы предпочтительнее арифметической. На самом же деле, в области малых концентраций правильнее было бы строить шкалу в арифметической прогрессии с малым ее шагом, т. к. геометрическая прогрессия делает интервалы между соседними начальными точками шкалы слишком большими. Напротив, для дальних

членов шкалы разумнее было бы использовать геометрическую прогрессию, т. к. арифметическая в этом случае была бы незаметна (относительная погрешность анализа составляла бы $\gg 100\%$). Именно таким условиям удовлетворяет предлагаемый в качестве шкалы сравнения ряд Фибоначчи, поэтому его применение для этой цели оправдано. Важно также, что, несмотря на дробный коэффициент прогрессии такого ряда, при построении шкалы удобно вводить целочисленные количества определяемого элемента.

По всей видимости, глаза, являясь частью природы, устроены так, что оптимальное восприятие различия окраски двух объектов наблюдения, по аналогии с множеством других пропорций природы, как раз соответствует числу “Фи”. Подтверждением такого предположения является неработоспособность шкалы, в основании которой лежит ряд с $q = 1.5$. Несмотря на небольшое различие коэффициентов прогрессии этих шкал, вероятность “попаданий” в последнем случае для большинства шагов $< 10\%$ (табл. 5.1).

Следовательно, можно предположить, что ряд с $q = 1.618$ является естественной границей цветового восприятия глаза. Можно заметить, что еще Н.П. Комарь, теоретически оценивая границу восприятия (разностную чувствительность глаза) при помощи колориметра типа Дюбоска, равную 1% ($q = 1.01$), справедливо полагал,

Таблица 5.1. Сравнение вероятностей обнаружения перхлоратов с использованием тест-шкал с коэффициентами прогрессии $q = 1.618$ (ряд Фибоначчи) и $q = 1.5$

Общее число наблюдений	Шкала Фибоначчи		Общее число наблюдений	Шкала $q = 1.5$	
	Вероятность обнаружения, %	Интервал $C(ClO_4^-)$, мг/л		Вероятность обнаружения, %	Интервал $C(ClO_4^-)$, мг/л
121	93	0–1.0	118	23	0–1.0
121	92	1.0–2.0	118	3	1.0–1.5
121	78	2.0–3.0	118	21	1.5–2.25
121	87	3.0–5.0	118	6	2.25–3.4
121	97	5.0–8.0	118	0	3.4–5.1
121	85	8.0–13.0	118	6	5.1–7.6

что при визуальном сравнении “условия далеки от оптимальных, и это ведет к возрастанию значения q” [35].

Для более точной оценки работоспособности обсуждаемых шкал был применен критерий ΔE, предложенный Ивановым [37, 38]. Известно, что в цветометрии для равноконтрастной системы CIELAB (1976 г.) аналитическим сигналом является общее цветовое различие ΔE (разнооттеночность), рассчитываемое по формуле (5.1) [46]:

$$\Delta E^2 = \Delta L^2 + \Delta A^2 + \Delta B^2 , \qquad (5.1)$$

где ΔL – цветовое различие по светлоте, ΔA и ΔB – изменения цветовых координат в системе CIELAB.

Для нахождения цветовых координат элементов шкалы офисным планшетным сканером [47] были просканированы шкалы с q, равным 1.5; 1.618 и 2, которые предварительно уже подверглись визуальному анализу, и произведена компьютерная обработка изображений с помощью программного обеспечения Adobe Photoshop 8.0. По полученным цветовым координатам элементов шкалы (L, A, B) и холостого образца (L_0, A_0, B_0) были определены изменения этих цветовых координат ($\Delta L = L - L_0$, $\Delta A = A - A_0$, $\Delta B = B - B_0$), и с помощью уравнения (5.1) рассчитана разнооттеночность ΔE. Оказалось, что хорошо различимые точки на шкале с $q = 2$ характеризуются общим цветовым различием $\Delta E \approx 6$, а вовсе не 10, и это говорит о том, что нельзя безоговорочно применять критерий $\Delta E = 10$ в качестве универсального. Шкала с $q = 1.618$ имеет примерно такое же значение этой величины ($\Delta E \approx 5$). В неработоспособной же шкале с $q = 1.5$ несмотря на малое различие q, значение ΔE падает до ≈ 2. Таким образом, можно сделать вывод, что в исследованной визуально-тестовой методике граница зрительного восприятия соответствует $\Delta E = 5$.

Как уже отмечалось, большое значение имеет правильное рассматривание элементов цветовой шкалы. Как подчеркнуто в книге [40], важно, чтобы наблюдение, по возможности, велось в рассеянном дневном свете или при искусственном освещении, имеющем цветовую температуру 6000 К. Важно также, чтобы каждый элемент колориметрической шкалы имел размер, занимающий поле с угловым размером $4 < \alpha < 10$ градусов. Именно этим условиям

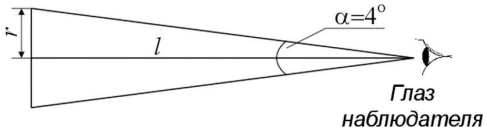

Рис. 5.4. Определение углового размера наблюдаемого поля

отвечает изображенная на рис. 5.4 схема сравнивания окрашенных элементов шкалы при тест-определении перхлоратов: дневное рассеянное освещение, расстояние от наблюдателя $l \approx 20-25$ см, радиус ($r = 8$ мм) круглых таблеток ППУ; указанные параметры обеспечивают наблюдение поля с угловым размером ($\mathrm{tg}\,\alpha/2 = r/l$), который соответствует 4 градусам.

На практике в визуальной колориметрии цвету фона, на котором сравниваются окрашенные пробы, не придают особого значения. Общепринятым является рассматривание окраски на белом фоне. Такой ахроматический фон универсален по отношению ко всем цветам, т. к. он практически полностью отражает световой поток. Авторы книги о цветометрии [40] утверждают, что глаз имеет способность адаптироваться к какому-либо произвольному цвету, при этом восприятие дополнительного цвета становится острее. Действительно, если поместить синие таблетки ППУ на желтый фон, различие в окраске таблеток становится заметнее, причем восприятие такого различия существенно улучшается даже в случае неработоспособной шкалы с $q = 1.5$ (табл. 5.2). Очевидно, такой же эффект будет наблюдаться для пары красный – зеленый и для других пар. На практике трудно подобрать [40] фон, точно соответствующий дополнительному цвету пробы. Для этой цели можно произвести компьютерную обработку цвета или, в крайнем случае, использовать цветовой атлас с широким набором цветов. Самый простой и точный способ определения дополнительного цвета состоит в том, чтобы в течение 10–15 с неотрывно смотреть на окрашенную пробу, а затем быстро перевести взгляд на рядом расположенный чистый лист белой бумаги. На белом фоне сразу же проявится изображение пробы в цвете, точно соответствующем дополнительному. В противном случае следует пользоваться белым или ахроматическим серым [40] фоном, слегка жертвуя при этом насыщенностью.

Таким образом, впервые предложено в визуальном тест-анализе строить колориметрическую шкалу сравнения не на основе ряда,

Таблица 5.2. Сравнение вероятностей обнаружения перхлоратов с использованием тест-шкал с коэффициентами прогрессии $q = 1.618$ (ряд Фибоначчи) и $q = 1.5$ для различных цветов фона

Общее число наблюдений	Шкала Фибоначчи		Общее число наблюдений	Шкала $q = 1.5$	
	Вероятность обнаружения, %	Интервал $C(ClO_4^-)$, мг/л		Вероятность обнаружения, %	Интервал $C(ClO_4^-)$, мг/л
119	99	0–1.0	119	4	0–1.0
119	99	1.0–2.0	119	50	1.0–1.5
119	84	2.0–3.0	119	37	1.5–2.25
119	93	3.0–5.0	119	50	2.25–3.4
119	99	5.0–8.0	119	50	3.4–5.1
119	95	8.0–13.0	119	56	5.1–7.6

расположенного в геометрической прогрессии, а на основе ряда Фибоначчи, применение которого способствует повышению точности анализа. На основе цветометрических исследований сделано предположение, что указанная шкала является естественной границей цветового зрительного восприятия глаза. Установлено, что рассматривание окраски сравниваемых проб при помощи шкалы, расположенной на фоне, дополнительном к цвету пробы, обостряет зрительное восприятие.

5.2. Удаление гуматов и АПАВ перед анализом природной воды. Очистка от перхлоратов

Известно, что присутствие в природной воде гуматов, и анионных ПАВ (АПАВ) затрудняет или делает невозможным определение примесей с помощью органических реагентов [48–50]. К таким примесям можно отнести, например, перхлораты, которые определяют методами молекулярной спектроскопии или с помощью визуального теста в виде ионных ассоциатов с красителями [24, 51–53]. Чтобы устранить влияние мешающих органических веществ, обычно применяют химические или физические способы разрушения. При этом первые (мокрое окисление) – длительны, а вторые (например, обработка проб ультразвуком или ультрафиолетом) требуют спе-

циального оборудования (см. раздел 6). В связи с этим актуальной оказалась задача разработки простого способа очистки природных вод от гуматов и АПАВ, который не включает трудоемкую стадию их разрушения.

Доступным, простым и эффективным способом для этой цели представляется сорбционное удаление нежелательных примесей, причем в этом случае протекание процесса в динамических условиях удачно сочетает указанные качества с экономичностью и возможностью регенерации сорбента. Обычно динамическая сорбция осуществляется в колоночном варианте, при котором раствор под некоторым давлением проходит через слой сорбента в колонке. Этот способ можно реализовать, пропуская раствор через сорбент при помощи вакуумного насоса, подсоединенного к одному из свободных концов колонки или, если очистке подвергается небольшой объем раствора, при помощи одноразового шприца без иглы объемом 10–20 мл (рис. 5.5). Видно, что после прохождения очищаемого раствора через колонку в шприце-приемнике собирается чистый элюат, который затем при необходимости анализируют. Деления на резервуаре шприца позволяют оценивать объем раствора, проходящий через сорбент в единицу времени.

Сорбционное удаление гуматов. Гуматы (гумусовые вещества) состоят, в основном, из гуминовых и фульвокислот кислот,

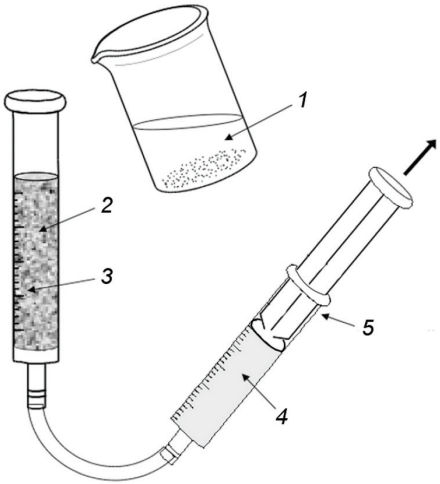

Рис. 5.5. Схема сорбционной очистки воды (динамический режим): *1* – анализируемый раствор, *2* – сорбент, *3* – колонка, *4* – элюат, *5* – шприц-приемник

представляющих собой сложные смеси высокомолекулярных полифункциональных соединений. Они содержатся в природных водах, почвах, торфах, каменных углях и образуются в результате разложения различных биоматериалов растительного и животного происхождения. Обычно содержание гуматов в природной воде колеблется в диапазоне концентраций от 0.1 (бесцветная вода) до 10 мг/л (вода во время паводков – желтого цвета) [48].

Выяснилось, что гуматы не мешают проведению визуально-тестового определения перхлоратов, если соотношение "перхлораты : гуматы" не превышает 1 : 3. В природных же водах это соотношение может достигать 1 : 15. Для отделения избытка гуматов был выбран легко доступный γ-оксид алюминия, который отличается от α-оксида алюминия более высокой сорбционной способностью и широко применяется в колоночной и тонкослойной хроматографии для разделения смесей [54]. Оказалось, что после прохождения через колонку в течение 15–20 мин исследуемого раствора, содержащего перхлораты и гуматы, концентрация перхлоратов остается практически неизменной, а концентрация гуматов уменьшается настолько, что соотношение "перхлораты : гуматы" становится приблизительно равным 1 : 2 (ниже экспериментально установленного предельно допустимого соотношения 1 : 3). Другие широко применяемые в промышленности и в аналитической практике сорбенты, такие, как цеолиты и активированный уголь не позволяют избирательно сорбировать гуматы в присутствии перхлоратов.

Сорбционное удаление АПАВ. АПАВ иногда содержатся в поверхностной воде, куда они чаще всего попадают из бытовых стоков и сточных вод различных производств. Львиную долю синтетических АПАВ, применяющихся в быту и промышленности, занимает лаурилсульфат (или додецилсульфат натрия – ДДС). Гидрофобный анион ДДС является довольно крупным и сопоставимым по размеру с SCN^-, I^- и ClO_4^-, что делает его конкурентоспособным в реакциях образования ИА с катионными красителями. В частности, именно этим объясняется трудность химического отделения АПАВ от перхлоратов. Поэтому для решения изложенной проблемы, кроме перевода перхлората в другую аналитическую форму, не зависящую от наличия АПАВ, по-видимому, приемлем только путь сорбционного отделения этих АПАВ. Однако выяснилось, что даже такой универсальный сорбент, как γ-оксид

алюминия оказался неэффективным. Но поскольку АПАВ имеет длинную гидрофобную (углеводородную) часть и должен поэтому сорбироваться на обращенно-фазовом сорбенте [55], подходящим для сорбционного отделения может служить модифицированный силикагель С18, в частности, “Silasorb C18” [56]. К сожалению, непосредственно на указанном силикагеле ДДС сорбируется недостаточно эффективно. Однако оказалось, что практически полного удаления АПАВ с помощью указанного сорбента (даже при концентрации АПАВ 10 мг/л, соответствующей 20 ПДК для вод водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [16]), можно добиться, если сорбировать этот АПАВ в виде его малорастворимых солей с ионами бария или кальция. При этом особо следует подчеркнуть, что, как выяснилось, в случае анализа природной воды со сравнительно большой жесткостью, (например, водопроводной с жесткостью более 5 мг-экв/л) необходимость дополнительного введения солей бария или кальция отпадает. Установлено, что, как и в случае отделения гуматов, концентрация перхлоратов при этом остается неизменной. Показано, что предварительное подкисление анализируемого раствора (до pH $\sim$ 1) позволяет вообще обойтись без добавления солей бария или кальция. Такой прием можно применять в тех случаях, когда большая кислотность раствора не влияет на ход аналитической реакции. Не вызвал удивления и тот факт, что введение избытка катионного ПАВ цетилпиридинийбромида вместо солей бария или кальция тоже позволяет практически полностью связать и сорбировать АПАВ.

Сорбционное удаление перхлоратов из питьевой воды. Поскольку перхлораты, попадая с военных полигонов в почву и поверхностные воды, могут представлять угрозу здоровью человека [57], актуальной является задача очистки питьевой воды при помощи экономичного и экологически безопасного метода, пригодного для его использования в бытовой водоочистке. К числу эффективных и вполне доступных методов очистки можно отнести УЗ обработку, радиационный метод (УФ-излучение) и сорбцию. Обработка воды с помощью УЗ или УФ, требует специального оборудования, хотя и не нуждается в дополнительном введении новых химических реагентов; но при этом вода может загрязняться побочными продуктами разложения, которые тоже могут быть токсичными.

Таблица 5.3. Эффективность сорбционного удаления перхлоратов (10 мг/л) из воды при помощи активированного угля (2 г), объем одной порции составляет 25 мл; число параллельных определений равно 5

Общий объем пропущенного раствора, ($V=25i$) мл	Число порций, i	Найдено перхлоратов в последнем элюате, мг/л	s_r
25	1	не обнаружено	–
50	2	не обнаружено	–
75	3	0.7 ± 0.3	0.6
100	4	0.9 ± 0.5	0.7
125	5	1.5 ± 0.6	0.5
150	6	1.9 ± 0.7	0.5
175	7	2.6 ± 0.9	0.4
200	8	3.3 ± 0.9	0.3
225	9	5.0 ± 1.1	0.3
250	10	6.0 ± 1.3	0.2
275	11	7.0 ± 1.1	0.2
300	12	7.0 ± 1.1	0.2

В случае сорбционной очистки при выборе наиболее подходящего сорбента были исследованы γ-Al_2O_3, цеолиты, силикагели, активированный уголь (АУ) [56]. Выяснилось, что только АУ, который отличается универсальной сорбционной способностью по отношению к различным по своей природе примесям [58, 59], эффективно сорбирует перхлораты. Для оценки эффективности сорбции на АУ через колонку с этим сорбентом пропускали по порциям разные объемы исследуемого раствора, содержащего перхлораты. После прохождения каждой порции раствора определяли содержание перхлоратов в элюате с помощью визуального тест-метода (табл. 5.3). Из 3-ей колонки табл. 5.3, где приведено содержание перхлоратов в элюате после прохождения последней порции раствора, видно, что при помощи визуально-тестовой методики перхлораты начинают обнаруживаться при пропускании через колонку $V > 100$ мл воды

(когда, в соответствии с критерием для оценки предела обнаружения, рассматриваемом в разделе 9, $s_r \leqslant 0.5$). Видно также, что при пропускании $V > 200$ мл воды концентрация перхлоратов в элюате возрастает, достигая уровня ПДК = 4 мг/л [16].

Исходя из соотношения себестоимости сорбента и очищаемой воды, а также параметров сорбции, специально найденных из результатов отдельного эксперимента для данного сорбента, можно оценить эффективность такой очистки до уровня фиксированной концентрации примеси в воде. Расчетами показано, что для снижения концентрации перхлоратов с 10 мг/л до уровня ПДК (4 мг/л) в случае очистки 1 м^3 воды потребуется 10 кг активированного угля.

Таким образом, установлено, что самым простым и доступным методом для водоочистки является сорбционное удаление примесей, отличающееся экологической безопасностью. Наиболее эффективными сорбентами для очистки воды оказались активированный уголь (от перхлоратов), γ-оксид алюминия (от гуматов), модифицированный силикагель C18 “Silasorb C18” (от анионных ПАВ). В последнем случае эффективное удаление АПАВ наблюдается, если их сорбировать в виде малорастворимых солей с ионами бария, кальция или катионным ПАВ.

Литература

1. Холин Ю.В., Никитина Н.А., Пантелеймонов А.В., Решетняк Е.А., Бугаевский А.А., Логинова Л.П. Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом. –Харьков: Тимченко, 2008. – 127 с.
2. Експеріандова Л.П., Химченко С.В. // Наукова конференція присвячена 100-річчю з дня народження І.В. П'ятницького. Тези доповідей. – Київ. – 2010. – С. 93.
3. Vanderborght B.M., Van Grieken R.E. // Anal. Chem. – 1977. – **49**, No 2. – P. 311.
4. Vanderborght B., Verbeeck J., Van Grieken R. // Bull. Soc. Chim. Belg. – 1977. – **86**, No 1–2. – P. 23.
5. Gordeeva V.P., Statkus M.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. // Talanta. – 2003. – **61**, No 3. – P. 315.
6. Амелин В.Г., Иванов В.М. // Журн. аналит. химии. – 2000. – **55**, №4. – С. 411.
7. Амелин В.Г., Колодкин И.С., Иринина Ю.А. // Журн. аналит. химии. – 2000. – **55**, №4. – С. 419.
8. Гордеева В.П., Статкус М.А., Сорокина Н.М. и др. // Журн. аналит. химии. – 2002. – **57**, №8. – С. 834.
9. Martinelango P.K., Tian K., Dasgupta P.K. // Anal. Chim. Acta. – 2006. – **567**, No 1. – P. 100.
10. Золотов Ю.А., Дмитриенко С.Г. // Успехи химии. – 2002. – **71**, №2. – С. 180.
11. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: Применение в неорганическом анализе. – Москва: Наука, 2007. – 320 с.
12. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. // Успехи химии. – 2005. – **74**, №1. – С. 41.

13. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – Москва: Едиториал УРСС, 2002. – 302 с.

14. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Рунов В.К. // Журн. аналит. химии. – 1996. – **51**, №6. – С. 600.

15. Амелин В.Г. // Журн. аналит. химии. – 2008. – **63**, №3. – С. 327.

16. Державні санітарні правила та норми. ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000–2001. – Київ: Держспоживстандарт України, 2001. – 244 с.

17. Burns D.T., Dunford M.D., Sutthivaiyakit P. // Anal. Chim. Acta. – 1997. – **356**, No 2–3. – P. 141.

18. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. – Ленинград: Химия, 1980. – 240 с.

19. Фритц Дж., Гьерзе Д.Л., Поланд К. Ионная хроматография / Пер. с англ. ред. Ю.Н. Новикова. – Москва: Мир, 1984. – 224 с.

20. Dyke J.V., Kirk A.B., Martinelango P.K., Dasgupta P.K. // Anal. Chim. Acta. – 2006. – **567**, No 1. – P. 73.

21. Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Хлор. – Москва: Химия, 1983. – 200 с.

22. Rudolph J.S., Nadalin R.J. // Anal. Chem. – 1964. – **36**, No 9. – P. 1815.

23. Даймонд Р.М., Так Д.Г. Экстракция неорганических соединений. – Москва: Госатомиздат, 1962. – 88 с.

24. Пурреза Н., Заввар Мусави Х. // Журн. аналит. химии. – 2005. – **60**, №9. – С. 921.

25. Индикаторы / В 2-х т. Под. ред. Э. Бишопа. – Москва: Мир, 1976, Т.1. – 497 с.

26. Химченко С.В., Эксперiандова Л.П., Бланк А.Б. // Журн. аналит. химии. – 2009. – **64**, №1. – С. 18.

27. Бланк А.Б. // Журн. аналит. химии. – 1979. – **34**, №1. – С. 5.

28. Эксперiандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А. // Журн. аналит. химии. – 2010. – **65**, №3. – С. 223.

29. Дмитренко С.Г. Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение. Автореферат докт. диссертации. – Москва: МГУ, 2001. – 50 с.

30. Рунов В.К., Тропина В.В. // Журн. аналит. химии. – 1996. – **51**, №1. – С. 71.

31. Островская В.М., Решетняк Е.А., Никитина Н.А. и др. // Журн. аналит. химии. – 2004. – **59**, №10. – С. 1101.

32. Комарь Н.П. Основы качественного химического анализа. 1. Ионные равновесия. – Харьков: Изд-во Харьковск. ун-та, 1955. – 448 с.

33. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Холин Ю.В. и др. // Вестник ХНУ. Сер. Химия. – 2003. – Вып. 10 (33), №596. – С. 90.

34. Комарь Н.П. Математическая оценка чувствительности химических реакций // Тр. НИИ химии Харьковск. госуд. ун-та. – 1951. – **8.** – С. 143.

35. Комарь Н.П. Особенности и возможности колориметрического и спектрофотометрического анализа // Тр. комиссии по аналитической химии. – Москва: Изд-во АН СССР. – 1958. – Т.8, №9. – С. 21.

36. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. – Москва: Химия, 1968. – 388 с.

37. Иванов В.М., Морозко С.А., Качин С.В. // Журн. аналит. химии. – 1994. – **49**, №8. – С. 857.

38. Морозко С.А., Иванов В.М. // Журн. аналит. химии. – 1997. – **52**, №8. – С. 858.

39. Князев Д.А., Жевнеров А.В., Иванов В.М., Князев В.Д. // Журн. аналит. химии. – 2006. – **61**, №12. – С. 1249.

40. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике / Пер. с англ. ред. Л.Ф.Артюшина. – Москва: Мир, 1978. – 593 с.

41. Экспериандова Л.П., Химченко С.В. Ряд Фибоначчи в тест-анализе и граница зрительного восприятия // Методы и объекты химического анализа. – 2008. – **3**, №1. – С. 113.

42. Воробьев Н.Н. Числа Фибоначчи. – Москва: Наука, 1978. – 144 с.

43. Бердукидзе А.Д. // Квант. – 1973. – №8. – С. 22.

44. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Островская В.М. Логинова Л.П. // Журн. аналит. химии. – 2005. – **60**, №10. – С. 1102.

45. Большая советская энциклопедия / Под ред. А.М.Прохорова. – Москва: Изд. Советская энциклопедия. – 1972. – **7.** – 608 с.

46. Кириллов Е.А. Цветоведение. – Москва: Легпромбытиздат., 1987. – 128 с.

47. Шишкин Ю.Л., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М. и др. // Журн. аналит. химии. – 2004. – **59**, №11. – С. 119.

48. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. – Днепропетровск: Изд. Днепропетр. ун-та, 2001. – 264 с.

49. Zaporozhets O., Petruniock N., Bessarabova O., Sukhan V. // Talanta. – 1999. – **49**, No 4. – P. 899.

50. Гудзенко Л.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. // Журн. аналит. химии. – 2004. – **59**, №10. – С. 1038.

51. Burns D.T., Chimpalee N., Harriott M. // Anal. Chim. Acta. – 1989. – **217**, No 1. – P. 177.

52. Tsubouchi M. // Anal. Chim. Acta. – 1971. – **54**, No 1. – P. 143.

53. Чернова Р.К., Ястребова Н.И., Иванова М.А. // Изв. Саратовского ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2006. – **6**, №1–2. – С. 31.

54. Kartsova L.A., Koroleva O.A. // J. Anal. Chem. – 2007. – **62**, No 3. – P. 255.

55. Zaporozhets O.A., Nadzhanova O.Yu., Verba V.V. et al. // Analyst. – 1998. – **123**, No 7. – P. 1583.

56. Химченко С.В., Эксперiандова Л.П. // Вестник Харьк. нац. ун-та. Сер. Химия. – 2008. – Вып. 16 (39), №820. – С. 103.

57. Dasgupta P.K. // Anal. Chim. Acta. – 2006. – **567**, No 1. – P. 1.

58. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Ленинград: Химия, 1984. – 216 с.

59. Клименко Н.А., Савчина Л.А., Самсони-Тодоров А.О., Козятник И.П. // Химия и технология воды. – 2006. – **28**, №4. – С. 356.

Глава 6
Ультразвуковая пробоподготовка

Преобладающей формой существования некоторых элементов в природной воде являются гуматы – комплексные соединения этих элементов с гумусовыми веществами [1–17]. Гумусовые вещества представляют собой сложную смесь высокомолекулярных карбоновых оксикислот (полиэлектролитов) с широким спектром молекулярно-массового распределения. В их структуру входит большое число функциональных групп: карбоксильные, карбонильные, метоксильные, фенольные, спиртовые гидроксильные и другие. Данные по содержанию гумусовых веществ в природных водах отличаются на несколько порядков, максимальное их количество редко превосходит 10 мг/л [2]. Образование гуматов (комплексов с гумусовыми веществами) в ряде случаев мешает экстракционному концентрированию элементов при помощи органических лигандов. Поэтому перед анализом следует проводить разложение гуматов.

Самый распространенный прием разложения гумусовых веществ – химическое окисление, в частности, кипячением с персульфатом аммония [2, 18]. Иногда используют другие окислители: бром [19], озон [20], азотную кислоту [2, 21], смесь перманганата калия и пероксида водорода [22]. Химические методы разложения довольно длительны, они требуют введения значительных количеств реагентов, которые могут внести загрязнения. Процедуры кипячения или озоления могут стать причиной потери летучих определяемых элементов [23, 24]. Физические методы разложения гуматов лишены указанных недостатков. Среди таких методов – ультрафиолетовое (УФ) облучение [2, 21, 25–31], облучение видимым светом [32], электрохимическое окисление [33], облучение потоком ионизирующего излучения [34], ультразвуковое (УЗ) воздействие [23, 31, 35–38], микроволновое излучение [39, 40]. Облучение пробы ультрафиолетовым или видимым светом приводит

к частичному или полному разрушению органических веществ, но для полного разложения органических веществ требуются десятки минут, а то и несколько часов. Метод облучения потоком ионизирующего излучения широкого распространения не получил из-за радиационной опасности для персонала и окружающей среды. Действие микроволнового облучения на раствор обусловлено его нагреванием, вызванным переориентацией полярных молекул растворителя в микроволновом поле. Скорость нагрева раствора микроволновым излучением велика, так что его использование имеет бесспорное преимущество перед обычными нагревательными приборами сопротивления. Однако, как уже было отмечено, при нагреве раствора могут теряться некоторые летучие элементы.

Еще в 1958 г. Ю.А. Золотов наметил перспективы развития ультразвукового воздействия в аналитической химии [41]. Этой теме посвящен также обзор [42]. Хотя указанный метод с успехом был применен для разрушения комплексов гумусовых веществ с различными элементами в рассоле NaCl [18] и других пищевых продуктах [37, 38, 43, 44], публикаций по применению ультразвука для разрушения гумусовых веществ в водах пока мало.

Авторы [45] исследовали эффективность УЗ разрушения гуминовых комплексов As, Bi, Hg и Se, которые являются высокотоксичными и проявляют большую комплексообразующую способность. Модельные опыты проводили, вводя в растворы изучаемых элементов препарат “Гумат-80” (московская фирма ОАО “Виртам-Промэкс”), используемый для подкормки растений. Чтобы приблизить условия к процессам, протекающим в природе, исследуемые растворы только через 1–2 дня после введения гумата обрабатывали с помощью УЗ генераторов “УЗДН-А” (22 кГц) и “Ультрадент” (44 кГц). Кроме этого, для сравнения производили с помощью ультрафиолетовой лампы ДРК-120 ($\lambda = 320–380$ мкм) УФ обработку, которая часто применяется для разрушения органических соединений (рис. 6.1).

Из облученных проб экстрагировали диэтилдитиокарбаминатные комплексы указанных элементов, в экстракты вводили полимер для изготовления тонкопленочных излучателей, которые затем анализировали при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра СПАРК-1 (см. раздел 3). Для оценки эффективности УЗ и УФ воздействий на примере разрушения гуминовых комплексов изучаемых элементов исследовалась зависимость аналитического

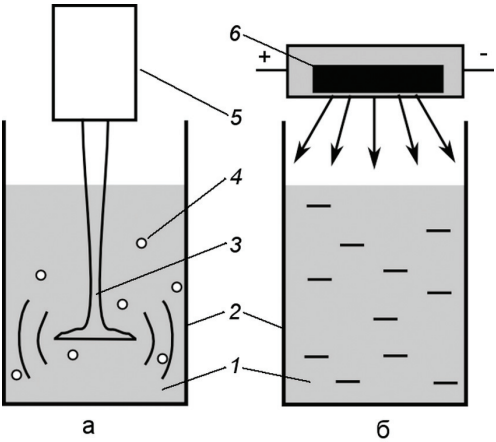

Рис. 6.1. Схемы УЗ (а) и УФ (б) обработки водных проб. *1* – исследуемый раствор, *2* – стеклянный стакан, *3* – УЗ датчик, *4* – кавитационные пузырьки, *5* – УЗ генератор, *6* – УФ лампа

сигнала от времени облучения (рис. 6.2). Видно, что в случае ультразвука максимальный эффект достигается через 1–2 минуты, а в случае ультрафиолетового облучения – через 10–45 минут. Видно также, что после достижения максимальной эффективности аналитический сигнал в обоих случаях резко падает. Следует отметить, что авторы [46, 47], изучая особенности УЗ разрушения гуминовых комплексов Mn(II) в природной воде в зависимости от его концентрации, показали, что при малых его концентрациях на зависимости найденного содержания определяемого элемента от длительности обработки наблюдается область насыщения, а при больших – появляется максимум (рис. 6.3). При этом правильность получаемых результатов анализа после УЗ обработки была подтверждена данными табл. 6.1.

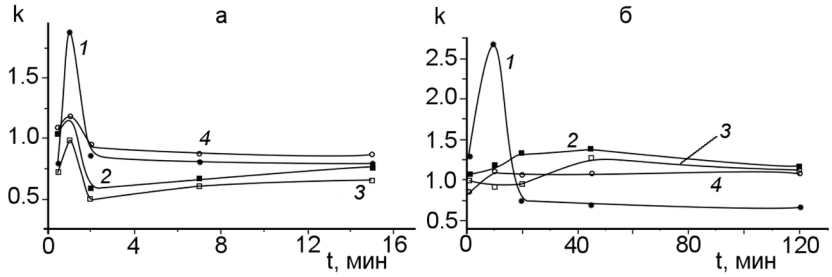

Рис. 6.2. Относительный аналитический сигнал *k*, характеризующий эффективность разрушения гуминовых комплексов As (кривая *1*), Bi (кривая *2*), Hg (кривая *3*) и Se (кривая *4*) с помощью УЗ (а) и УФ (б)

Таблица 6.1. Результаты определения марганца в природных водах двумя независимыми методами, число опытов n

Тип природной воды	Введено Mn (II), мг/л	Тест-метод после УЗ обработки*)			Метод ААС		
		Найдено Mn (II), мг/л	n	s_r	Найдено Mn (II), мг/л	n	s_r
Подземная	–	< 0.03	12	–	< 0.02	9	–
	0.05	0.051±0.004	12	0.11	0.049±0.003	9	0.08
Речная	–	0.037±0.003	10	0.10	0.056±0.003	20	0.13
	0.05	0.09±0.01	12	0.19	0.110±0.006	12	0.08

*) Без УЗ обработки во всех случаях Mn (II) тест-методом не обнаружен (< 0.03 мг/л)

На аналогичных зависимостях, представленных в работах [48, 49], максимумы отсутствуют, вероятно, из-за низких содержаний исследуемых элементов. Авторы [45] обращают внимание, что при рассмотрении данных, которые представлены на рис. 6.2, принимается во внимание только форма кривых, а не значения относительного аналитического сигнала k ($k = C_{найд}/C_{введ}$), которые даже в максимуме могут отличаться от единицы. Это связано с обнаруженным в результате исследования влиянием УЗ или УФ облучения проб на интенсивность характеристического рентгеновского излучения

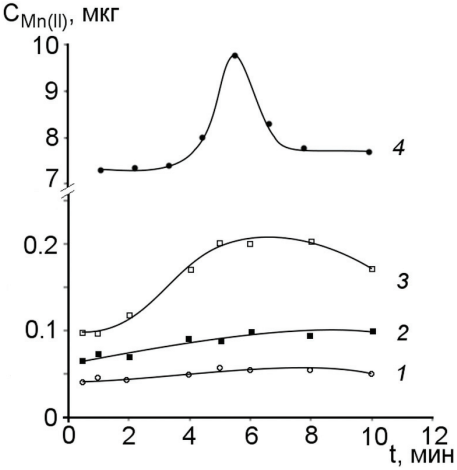

Рис. 6.3. Зависимость найденной концентрации марганца (C_{Mn}) от длительности УЗ воздействия на анализируемый раствор. Введено Mn (II): 0.05 мкг (кривая *1*), 0.1 мкг (кривая *2*), 0.2 мкг (кривая *3*) и 10 мкг (кривая *4*); C_{Mn} определяли тест-методом (кривые *1–3*) и спектрофотометрически (кривая *4*)

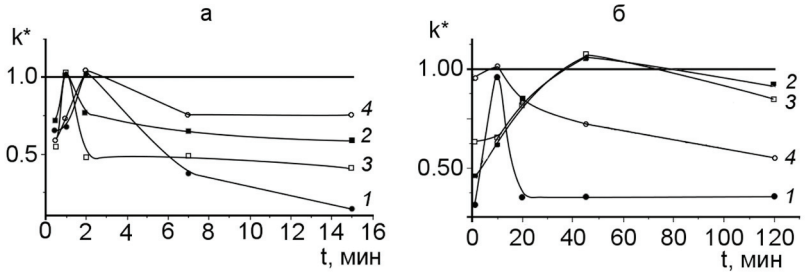

Рис. 6.4. Относительный модифицированный аналитический сигнал k^*, характеризующий эффективность УЗ (а) и УФ (б) разрушения гуминовых комплексов As (кривая *1*), Bi (кривая *2*), Hg (кривая *3*) и Se (кривая *4*) с учетом влияния облучения на интенсиность характеристического рентгеновского излучения; при $k^* = 1$ разрушенеие полное

исследуемых элементов даже в отсутствие гуматов. Замеченная особенность рентгенофлуоресцентного анализа учитывается при построении градуировочного графика с помощью модифицированного аналитического сигнала, для чего используются градуировочные растворы, содержащие известные количества определяемых элементов (без гуматов), которые предварительно были обработаны УЗ или УФ (рис. 6.4).

На примере экстракционно-рентгенофлуоресцентного определения еще одной примеси – кобальта – удалось показать, что эти условия подходят и для разрушения гуматов других определяемых элементов [45]. Диэтилдитиокарбаминат кобальта экстрагировали хлороформом из водного раствора с pH = 8. Из экстрактов получали полимерные пленки так же, как при определении As, Bi, Hg и Se. Интенсивность рентгеновского излучения CoK_α измеряли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра СПАРК-1. Показано, что если перед анализом воду подвергать ультразвуковому облучению в течение 1 минуты, то кобальт извлекается в виде диэтилдитиокарбаминатного комплекса практически полностью. Эффективность разрушения гумата кобальта в воде показана в табл. 6.2.

Механизм УЗ разрушения гуматов можно описать следующим образом. Ультразвук, распространяясь в жидкости, создает в ней микрообласти переменного давления. Это приводит к появлению кавитационных пузырьков, которые осциллируют, пульсируют и “схлопываются”. Для объяснения энергоемких эффектов, вы-

Таблица 6.2. Сравнение введенных и найденных концентраций кобальта в воде, содержащей гуматы, с помощью экстракционно-рентгенофлуоресцентной методики

Условия	Введено, мкг	Найдено, мкг	s_r
Без обработки	250	100	0.13
УЗ обработка	250	260	0.15

зываемых кавитацией, имеется два основных подхода: тепловой и электрический [50, 51]. Согласно тепловой теории, внутри кавитационного пузырька создается высокая температура, достигаемая в процессе его адиабатического сжатия. При электрическом подходе происходит разряд внутри пузырька вследствие накопления электрического заряда на его стенках.

Согласно классическим представлениям процессы в кавитационном пузырьке включают образование возбужденных молекул воды и атомов благородных газов, а также радикалов $H^{\bullet}$ и $OH^{\bullet}$ и продуктов их рекомбинации H_2 и H_2O_2 [50]. В результате озвучивания воды основными продуктами являются следующие частицы. В атмосфере благородных газов (Ar, He)*:*

$$H_2O \rightarrow H^{\bullet}, OH^{\bullet}, H_2, H_2O_2 ,$$

в атмосфере кислорода:

$$H_2O \rightarrow HO_2^{\bullet}, O_2^{-}, OH^{\bullet}, H_2O_2 ,$$

в атмосфере азота:

$$H_2O \rightarrow H^{\bullet}, OH^{\bullet}, N, HN^{\bullet\bullet}, H_2, H_2O_2, NO_2^{-}, NO_3^{-}, N_2 .$$

При облучении пробы на открытом воздухе, скорее всего, имеет место образование всех указанных выше продуктов.

Автор книги [50] отмечает также возможность непосредственного действия ультразвука на высокомолекулярные соединения, которыми являются и гумусовые вещества. Если в растворе присутствуют вещества, молекулы которых имеют на конце гидрофильную группу, и длина молекул соизмерима с минимальным радиусом

пузырька, то макромолекулы будут успевать адсорбироваться на поверхности пузырька на стадии его роста. При этом вследствие неравномерного распределения температуры в кавитационном пузырьке возможно получение осколков длинноцепочечных молекул. Ультрафиолет же, будучи сам по природе высокоэнергетичным, своим жестким излучением непосредственно разрушительно действует на связи в органических соединениях.

Можно предположить, что схема разрушения под действием УЗ и УФ излучений сходен: происходит не только разрыв связи элемент–гумат, но и разрушение химических связей в самой молекуле гумата. Вероятно, при малых временах воздействия происходит разрыв связи элемент–гумат, и тогда эффективность обработки максимальна (максимум на рис. 6.2), а при более длительной обработке остатки гумата дробятся на более мелкие, но более реакционноспособные фрагменты, которые могут маскировать определяемые элементы (ниспадающие части кривых).

Таким образом, результаты проведенных исследований однозначно показывают, что ультразвук эффективнее ультрафиолетового облучения. Это согласуется с известными оценками [50] энергий, сообщаемым молекулам, проникающим в кавитационную полость (10 эВ), и молекулам поглощающих веществ при фотохимических реакциях (8 эВ).

Литература

1. Линник Р.П., Запорожець О.А. // Тр. Всеукр. (з міжнар. участю) конф. з аналітичної хімії (KUAC 2000). – Харків. – 2000. – С. 261.
2. Андреева И.Ю., Комарова Н.В., Дрогобужская С.В., Казакевич Ю.Е. // Журн. анал. химии. – 1996. – **51**, №7. – С. 777.
3. Антонович В.П., Безлуцкая И.В., Спиваков Б.Я. и др. // Тр. Всеукр. (з міжнар. участю) конф. з аналітичної хімії (KUAC 2000). – Харків. – 2000. – С. 17.
4. Линник П.М. // Тр. Всеукр. (з міжнар. участю) конф. з аналітичної хімії (KUAC 2000). – Харків. – 2000. – С. 33.
5. Qingguo Wu, Simon C.Apte, Graeme E.Batley, Karl C.Bowles // Anal. chim. acta. – 1997. – **350**, No 1–2. – P. 129.
6. Qian Jin, Xue Han Bin, Sigg Laura, Albrecht Achim // Environ. Sci. and Technol. – 1998. – **32**, No 14. – P. 2043.
7. Linnik P.N. // Proc. 7th Eur. Conf. Electroanal. (ESEAC`98). – Coimbra (Portugal). – 1998. – P. O7.
8. Sekaly A., Chakrabati C., Gregoire D. // ICP Inf. Newslett. – 1998. – **24**, No 2. – P. 152.
9. Нифантьева Т.И., Федорова О.В., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я. // Журн. анал. химии. – 1998. – **53**, №7. – С.734.
10. Habashi H., Kawamoto H., Akaiwa H. // Anal. Sci. – 1997. – **13**, Suppl. – P. 411.
11. Furushima Masami, Tanaka Shunitz, Nakayasu Ken et al. // Anal. Sci. – 1997. – **13**, No 6. – P. 1011.
12. Yujun Yin, Allen H.E., Huang C.P., Sanders P.F. // Anal. chim. acta. – 1997. – **341**, No 1. – P. 73.
13. Vogl J., Heumann K.J. // ICP Inf. Newslett. – 1997. – **23**, No 1. – P. 58.

14. Sulaiman A.B., Sharp B.L. // ICP Inf. Newslett. – 1996. – **22**, No 5. – P. 351.

15. Варшал Г.М. // Журн. анал. химии. – 1997. – **52**, №2. – С. 220.

16. Liao J.P., Salen F.Y. // Int. J. Environ. Anal. Chem. – 1994. – **56**, No 3. – P. 239.

17. Fukushima M., Tanaka S., Taga M. // Int. J. Environ. Anal. Chem. – 1994. – **56**, No 3. – P. 229.

18. Чмиленко Ф.А. Анализ поваренной соли и рассолов. – Днепропетровск: Изд-во ДДУ, 1994. – 274 с.

19. Constance Y. Lester // Proc. Pittsburgh Conf. (PITTCON`96). – Chicago. – 1996. – P. 1322.

20. Sakamoto H., Toniyamo J., Yonehara N. // Anal. Sci. – 1997. – **13**, No 5. – P. 771.

21. Brand M., Eshkenazi I., Kirowa-Eisner E. // Anal. Chem. – 1997. – **69**, No 22. – P. 4660.

22. Bonifazi P., Mastrogiacomo A.R., Pierini E., Bruner F. // Int. J. Environ. Anal. Chem. – 1994. – **57**, No 1. – P. 21.

23. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. – Москва: Наука, 1988. – С. 93.

24. Georg Niessner, Wolfgang Buchberger, Gunter R. Bonn // Monatshefte Chem. – 1998. – **129**, No 6–7. – P. 597.

25. Oleksy-Frenzel J., Jekel M. // Anal. chim. acta. – 1996. – **319**, No 1–2. – P. 162.

26. Белоусов В.В., Серебреников Ю.Г., Артемьева Е.Ю. и др. // Заводск. лабор. – 1996. – **62**, №11. – С. 1.

27. Kroder, Saur, K.-H.Bauer // ICP Inf. Newslett. – 1997. – **22**, No 9. – P. 682.

28. Vega Marisol, Constant M.G. van der Berg // Anal. Chem. – 1997. – **69**, No 5. – P. 874.

29. Raser Rubio, Antonio Padro, Gemma Rauret // Anal. chim. acta. – 1997. – **353**, No 1. – P. 91.

30. Рубинская Т.Б., Косьяненко О.А., Кулагин Е.М. // Тр. III Всерос. конф. “Анализ объектов окружающей среды” (“Экоаналитика-98”). – Краснодар. – 1998. – С. 377.

31. Шелковников В.В., Петров Ю.Ю. // Тр. III Всерос. конф. “Анализ объектов окружающей среды” (“Экоаналитика-98”). – Краснодар. – 1998. – С. 450.

32. Weiwei Wang, Tarr M.A. // Proc. Pittsburgh Conf. Anal. Chem and Appl. Spectrosc. (PITTCON`98). – New Orlean (La). – 1998. – P. 1101.

33. Viltchinskaia E.A., Zeigman L.L., Garcia D.M., Santos P.F. // Anal. Lett. – 1995. – **28**, No 10. – P. 1845.

34. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – Москва: Химия, 1984. – 427 с.

35. Toy M.S., Sringham R.S. // Int. J. Environ. Anal. Chem. – 1996. – **53**, No 2. – P. 57.

36. Jana A.K., Chatterjes S.N. // Ultrason. Sonochem. – 1995. – **2**, No 2. – P. 587.

37. Chmilenko F.A. // Proc. Int. Congr. Anal. Chem. – Moscow. – 1997. – **2.** – P. R7.

38. Чмиленко Ф.А., Бакланова Л.В. // Журн. анал. химии. – 1998. – **53**, №8. – С. 891.

39. Чмиленко Ф.А. // Тр. Всеукр. (з міжнар. участю) конф. з аналітичної хімії (KUAC 2000). – Харків. – 2000. – С. 118.

40. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика / Пер. с англ. ред. Н.М. Кузьмина. – Москва: Мир, 1991. – 333 с.

41. Золотов Ю.А. // Журн. анал. химии. – 1958. – **13**, №4. – С. 408.

42. Capote F. Priego, de Castro M.D. Luque // Analytical and bioanalytical chemistry. – 2007. – **387**, No 1. – P. 249.

43. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. // Журн. анал. химии. – 1999. – **54**, №1. – С. 6.

44. Bermejo-Barrera P., Muñiz-Naveiro O., Moreda-Piñeiro A., Bermejo-Barrera A. // Anal. Chim. Acta. – 2001. – **439.** – P. 211.

45. Макаровская Я.Н., Эксперианд ова Л.П., Бланк А.Б. // Журн. аналит. химии. – 2003. – **58**, №2. – С. 130.

46. Эксперианд ова Л.П., Химченко С.В. // Методы и объекты химического анализа. – 2008. – **3**, №1. – С. 113.

47. Эксперианд ова Л.П., Федоров А.И., Гудзенко Л.В. и др. // Сесія Наукової ради НАН України з проблеми "Аналітична хімія". Програма та тези доповідей. – Харків. – 2007. – С. 93.

48. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. – Днепропетровск: Изд. Днепропетр. ун-та, 2001. – 264 с.

49. Гудзенко Л.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. // Журн. аналит. химии. – 2004. – **59**, № 10. – С. 1038.

50. Маргулис М.А. Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. – Москва: Высшая школа, 1984. – 274 с.

51. Сульман М.Г. // Успехи химии. – 2000. – **69**, №2. – С. 178.

Глава 7
Миниатюризация и модернизация используемого в анализе оборудования

7.1. Анализ проб малого объема или малой массы

При выполнении анализов условия методик предусматривают использование традиционной химической посуды и оборудования, укомплектованного стандартными элементами. Однако бывают случаи, когда реализация особых приемов анализа требует его модификации. Часто конечной стадией подготовки проб к спектрофотометрическим или фототурбидиметрическим измерениям является разбавление анализируемых растворов, полученных на предыдущих этапах, до объема 25 мл. Такой объем обеспечивает максимальную чувствительность анализа и соответствует объему стандартных прямоугольных стеклянных кювет с максимальной толщиной поглощающего слоя 5 см, входящих в набор к фотоколориметрам ФЭК-М, ФЭК-Н-57. (Этими же кюветами можно пользоваться и при измерениях на спектрофотометрах типа СФ-16, -46 и т. п.). Для анализа водных растворов малого объема А.Б. Бланком в указанные прямоугольные кюветы предложено вставлять изготовленные из фторопласта вкладыши или специально сконструированные разборные круглые микрокюветы, характеризующиеся большим отношением толщины поглощающего слоя l к рабочему объему V [1]. На рис. 7.1 представлены описанные в книге А.Б. Бланка вкладыши и фторопластовые микрокюветы, которые уже более 30 лет успешно применяются в практике отдела аналитической химии Института монокристаллов (вкладыши: $V = 4$ мл, $l = 5$ см; микрокюветы: $V = 2.5$ мл, $l = 5$ см). Благодаря меньшему разбавлению анализируемого раствора при одной и той же толщине поглощающего слоя вкладыши позволяют повысить чувствительность определения в 5, а микрокюветы – в 10 раз.

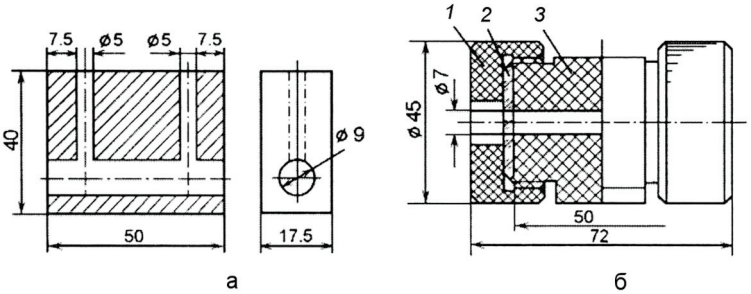

Рис. 7.1. Эскизы [1] прямоугольного вкладыша (а) и круглой микрокюветы (б), выполненные из фторопласта; *1* – закручивающаяся крышка, *2* – стекло, *3* – корпус кюветы

При анализе концентратов после низкотемпературной направленной кристаллизации (см. раздел 1), представляющих собой водные растворы объемом ~2 мл, мерные колбы, минимальный стандартный объем которых составляет 25, реже 10 мл слишком велики. Из-за вынужденного в таком случае большого разбавления концентратов, помещенных в эти колбы, теряется смысл проведения операции концентрирования. Поскольку анализ указанных концентратов выгодно проводить методами, рассчитанными на возможность анализа проб малого объема, например, атомно-абсорбционным или пламенно-фотометрическим методом, в таких случаях возникает необходимость использования специально изготовленных и откалиброванных мерных колб вместимостью 2.0, 2.5 или 5.0 мл [2].

Как отмечалось в разделе 6, при анализе природной воды могут возникать затруднения из-за того, что она, как правило, содержит гумусовые вещества (ГВ). Эти ГВ состоящие, в основном, из гуминовых и фульвокислот, являются сильными природными комплексообразователями и конкурируют с аналитическими лигандами, вводимыми в анализируемую воду. Поэтому, для получения правильных результатов анализа проводят предварительное их разрушение. Было установлено, что эффективным способом разрушения ГВ, является предварительная ультразвуковая (УЗ) обработка анализируемых водных проб. Однако серийные УЗ генераторы, такие как, например, УЗДН-А, рассчитаны на обработку проб только в лабораторных условиях, т. к. требуют ста-

ционарного электропитания и заземления. Авторы [3] выяснили, что разрушение ГВ можно производить в походной лаборатории с помощью маломощных миниатюрных бытовых акустических генераторов (БАГ), предназначенных для стирки белья. Эффективность УЗ разрушения исследовали на модельных растворах, содержащих в 50 мл дистиллированной воды 12 мкг Mn(II) и 5 мг коммерческого препарата “Гумат”, применяемого для подкормки растений. Концентрацию Mn(II) до и после УЗ обработки контролировали с помощью экстракционно-фотометрической методики, основанной на образовании комплекса с диэтилдитиокарбаминатом [4, 5]. При использовании БАГ “Колибри” [6], обладающего УЗ мощностью 0.6–1 Вт/см^2 и работающего, как утверждают дилеры, на частоте 30–40 кГц, установлено, что эффективное разрушение ГВ наступает через 9–10 мин после начала УЗ обработки, что вполне приемлемо при осуществлении экологического мониторинга вне лаборатории (рис. 7.2). Поэтому бытовые БАГ пригодны для их использования с целью разрушения ГВ в пробах воды небольшого объема в полевых условиях.

В разделе 3 для исследований использовался рентгеновский спектрометр с волновой дисперсией СПАРК-1, укомплектованный торцевой маломощной острофокусной рентгеновской трубкой БС-1 прострельного типа. Конструкция спектрометра рассчитана на анализ круп-

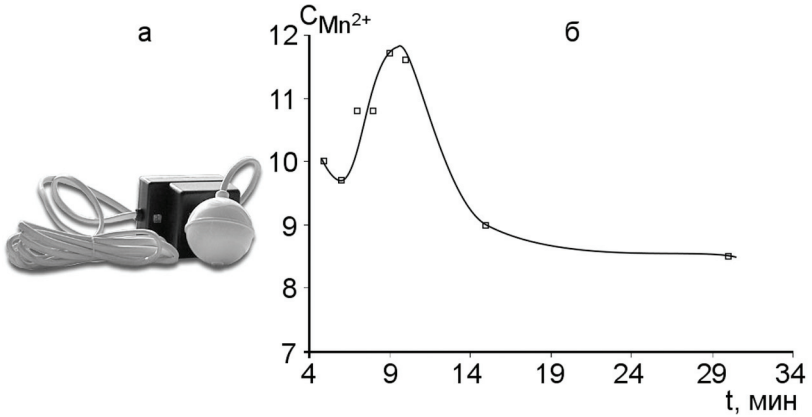

Рис. 7.2. а) – внешний вид БАГ “Колибри” (диаметр УЗ излучателя 5 см, масса ~50 г) с блоком питания; б) – зависимость найденной концентрации Mn^{2+} (мкг) в растворе от времени ультразвуковой обработки

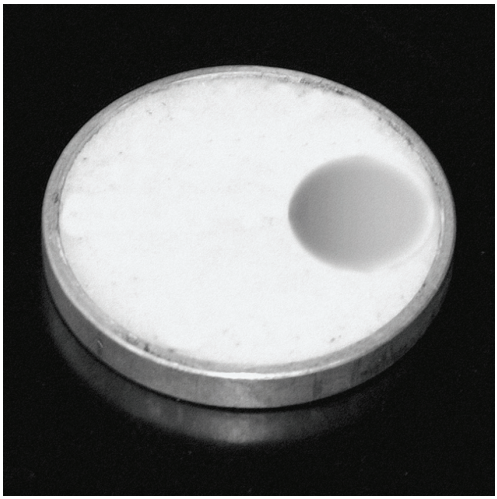

Рис. 7.3. Фотография прессовки хлорида калия в стандартной обойме, на поверхности таблетки виден след от облучения

ногабаритных твердых образцов диаметром 4 см и толщиной 0.5 см (площадь 12.5 см^2), а для усреднения результатов измерений предусмотрено вращение обоймы с пробой вокруг собственной вертикальной оси. По картине, получаемой с помощью таблетки спрессованного хлорида калия, выступающего в роли индикатора, установлены положение и размер области на поверхности образца, которая непосредственно попадает под первичное излучение рентгеновской трубки; по интенсивности синей окраски указанного индикатора, облученного в течение 3 часов, был определен центр образовавшегося пятна (рис. 7.3) [7]. Найдено, что полезная площадь, от которой реально получают аналитический сигнал, составляет всего 0.8 см^2 (фокусное пятно на поверхности пробы диаметром 1 см). Для того, чтобы иметь возможность анализировать пробы малого размера, как и в работах [8, 9], был отключен механизм вращения, а также была изготовлена специальная обойма, выполненная из монолитного дюралюминия подходящей толщины, в котором вырезано круглое окно, соответствующее границам синего пятна (рис. 7.4). В это окно вставлялась проба (прессованный либо стеклянный излучатель или подходящий по размерам монокристалл), которая затем подвергалась анализу. Обойма с пробой фиксировалась в прободержателе с помощью специального винта. Описанная реконструкция обоймы за счет значительного (в 15 раз) уменьшения площади рабочей

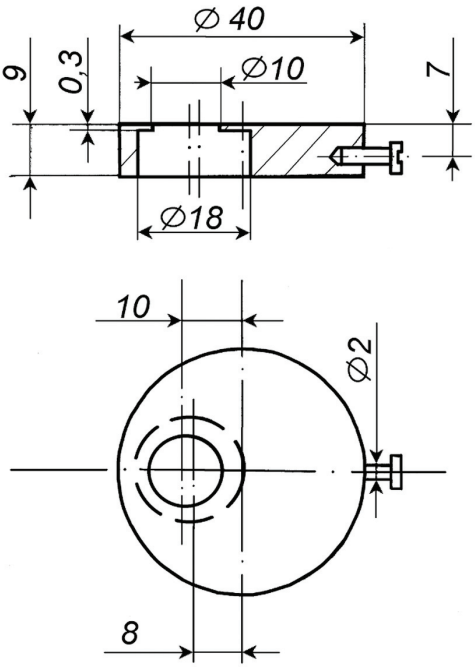

Рис. 7.4. Специальная обойма прободержателя для рентгеновского спектрометра (в правой части обоймы имеется винт диаметром 2 мм, позволяющий фиксировать обойму с пробой в прободержателе спектрометра)

поверхности пробы позволяет существенно повысить чувствительность анализа.

Таким образом, уменьшение объема или массы анализируемой пробы, с помощью нестандартных измерительных элементов позволяет существенно повысить чувствительность спектрофотометрического и рентгенофлуоресцентного анализов, а нетрадиционное использование миниатюрного бытового акустического генератора дает возможность производить пробоподготовку природной воды при ее мониторинге в полевых условиях.

7.2. Миниатюрный фотометр для тест-анализа

В случае, когда аналитическим сигналом служит окраска определяемого компонента, весьма эффективным и информативным методом анализа является цветометрия [10, 11]. Простейшим вариантом анализа с применением цветометрии может служить визуальный тест-анализ, основанный на построении стандартной

цветовой шкалы с последующим визуальным сравнением окраски аналита, полученного из исследуемой пробы, с элементами этой шкалы. Цветометрия – это наука об измерении цвета посредством определения его координат в определенной системе. В инструментальном варианте наиболее часто применяется система RGB, основанная на том, что смешение трех основных цветов (Red, Green, Blue – красный, зеленый, синий) происходит аддитивно, и их комбинация определяет тот или иной цвет. При анализе цвет исследуемого объекта с помощью компьютера разлагается на его составляющие, каждая из которых вносит свой определенный вклад в окраску аналита. Для определения цветовых параметров, как правило, используют трехцветные колориметры. В последнее время для этой цели стали использоваться такие товары широкого потребления, как цифровые фотоаппараты, web-камеры и планшетные сканеры в сочетании с программами обработки изображений при помощи графических редакторов [12]. Примечательно, что дешевизна и доступность такой техники, а также удовлетворительное качество анализа делает эти устройства довольно привлекательными для цветометрического экспресс-анализа.

Проблеме создания портативных аналитических приборов, тест-систем упрощенного экспресного контроля и других методов и средств анализа *in situ* посвящена коллективная монография [13]. Действительно, осуществление *инструментального* колориметрического экспресс-анализа в полевых условиях невозможно представить без миниатюрных и недорогих портативных приборов, которые при этом давали бы достаточно точные результаты анализа. Компания PocketSpec (США) предлагает портативный колориметр ColorQA Pro System III, который питается от специальных батареек и для обработки данных подключается к компьютеру посредством USB интерфейса; прибор имеет довольно высокую стоимость (рис. 7.5).

В Харьковском университете радиоэлектроники (ХНУРЭ) Д.В. Снежко с сотрудниками сконструировал портативный рефлектометр (рис. 7.6), который по сравнению с упомянутым PocketSpec ColorQA Pro System III располагает бóльшим числом дискретизации цветов, имеет значительно меньшие габариты, т. к. не включает в свою конструкцию батареи для автономного питания, а питается по USB от ноутбука, и отличается гораздо меньшей стоимостью. Такой рефлектометр, в отличие от традиционного планшетного

сканера, позволяет сразу измерять усредненные по нескольким зонам цветовые координаты твердого образца, минуя обработку изображения в графическом редакторе и усреднение параметров вручную. Указанный рефлектометр может быть применен в полевых условиях.

Рис. 7.5. Внешний вид портативного колориметр ColorQA Pro System III фирмы PocketSpec (США), габариты 170×60×50 мм

Авторами [14] с помощью тест-методик для определения окрашенных соединений кобальта (II), нитритов и железа (III) [15] показано, что портативный рефлектометр, рассчитанный на его применение в анализе твердых образцов, может быть использован для цветометрического определения микропримесей в водных растворах после предварительного их концентрирования, в частности, на пенополиуретане. Следует заметить, что в эксперименте окраски тестов специально подобраны так, чтобы охватить практически весь диапазон видимого спектра: голубой – кобальт, желтый – нитриты, красный – железо. Цветовые параметры указанных проб измеряли при помощи рефлектометра в сочетании с ноутбуком, а затем строили градуировочные зависимости интенсивности цветового канала от концентрации. Инструментальная погрешность

Рис. 7.6. Внешний вид портативного рефлектометр разработки ХНУРЭ, габариты 82×57×22 мм

измерения цветовых координат, как и при использовании зарубежного аналога – колориметра PocketSpec, составила ±0.1%.

Как известно, при проведении визуального экспресс-анализа на уровнях его точности и чувствительности сказываются факторы, связанные с особенностями индивидуального цветовосприятия. Поэтому для уменьшения влияния таких субъективных факторов в НТК "Институт монокристаллов" было разработано [14] другое фотометрическое устройство – карманный "Фототест", предназначенный для анализа твердых полупрозрачных образцов (рис. 7.7). Принцип работы устройства основан на прохождении света от его источника через окрашенный образец и возникновении на детекторе ЭДС, обратно пропорциональной интенсивности окраски. Устройство отличается крайней простотой, поскольку состоит из доступных элементов, относящихся к товарам широкого потребления, и очень низкой стоимостью. Прибор не нуждается в компьютере, а в электропитании нуждается только светодиод, для которого подходят любые бытовые батарейки. Оптическую плотность проб измеряют при помощи фотометра "Фототест", затем строят градуировочные зависимости интенсивности цветового канала от концентрации. Инструментальная погрешность измерения

Рис. 7.7. Внешний вид портативного фотометра для тест-анализа, разработки НТК "Институт монокристаллов", габариты 110×27 мм (справа), в комплекте со стандартным измерительным прибором – мультитестором (слева)

Таблица 7.1. Метрологические характеристики определения Co(II), Fe(II) и NO_2^- на ППУ с помощью рефлектометра и фотометра “Фототест”

Устройство	Исследуемая примесь	Диапазон град. графика, мг/л	C_{lim}	s_r для середины диапазона
Рефлектометр	Co(II)	0.1-1.6	0.012	0.01
	Fe(III)	0.1-1.6	0.08	0.01
	NO_2^-	0.3-2.4	0.016	0.05
Фотометр “Фототест”	Co(II)	0.1-1.3	0.08	0.06
	Fe(III)	0.05-0.4	0.14	0.17
	NO_2^-	0.3-3.9	0.38	0.15

оптической плотности, как и в случае использования рефлектометра, составляет $\pm 1\%$.

В табл. 7.1 приведено сравнение результатов инструментального тест-определения кобальта (II), железа (III) и нитритов на ППУ; за предел определения C_{lim} принимали концентрацию примеси, соответствующую $6s_{хол}$ (рефлектометр) или $s_r = 0.3$ (фотометр “Фототест”) [16]. Видно, что результаты, полученные с помощью рефлектометра, хорошо воспроизводятся, т. к. характеризуются низкой случайной погрешностью (s_r составляет 1–5%). А погрешность измерений с помощью фотометра “Фототест” (от 6 до 17%) хоть и более высокая, чем при использовании рефлектометра, но в несколько раз ниже, чем при визуальном тест-анализе, которая, в зависимости от шага шкалы сравнения, может составлять 25–33% [17].

Таким образом, показано, что метрологические характеристики результатов, полученных с помощью простых и недорогих устройств, применение которых исключает вклад субъективных факторов, являются удовлетворительными, следовательно, использование рассматриваемых приборов в инструментальном тест-анализе является перспективным. Благодаря своей мобильности и доступности, они могут применяться для экспресс-анализа в лабораторных и полевых условиях.

Литература

1. Бланк А.Б. Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования. – Москва: Химия, 1986. – 184 с.
2. Бланк А.Б., Чепурная В.Г., Вакуленко В.Я. // Монокристаллы и техника / Сб. науч. тр. Вып.7. – Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1972. – С. 149
3. Эксперіандова Л.П., Фёдоров А.И., Гудзенко Л.В. и др. // Сесія Наукової ради НАН України з проблеми "Аналітична хімія". Програма та тези доповідей. – Харків. – 2007. – С. 93.
4. Bode H. // Z. analyt. chem. B. – 1954. – **143**, No 3. – S. 182.
5. Бырько В.М. Диэтилдитиокарбаматы. – Москва: Наука, 1984. – 343 с.
6. "Колибри" – Ультразвуковая стиральная машинка. Сертификат №961608 от 7.09.2007.
7. Эксперіандова Л.П., Бланк А.Б., Квичко Л.А. и др. Определение таллия при изготовлении ВТСП керамики // Заводск. лабор. – 1990. – **56**, №8. – С. 31.
8. Коробейникова Л.П. Методы рентгеноспектрального анализа. – Новосибирск: Наука, 1986. – С. 98.
9. Рехколайнен Г.И., Лисичкин А.П., Шестаков И.В. Анализ редкометаллического сырья Кольского полуострова и продуктов его переработки. Апатиты. – Изд. АН СССР, 1987. – С. 99.
10. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике // Пер. с англ. ред. Л.Ф.Артюшина. – Москва: Мир, 1978. – 593 с.
11. Кириллов Е.А. Цветоведение. – Москва: Легпроибытиздат, 1987. – 128 с.
12. Шишкин Ю.Л., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М. и др. // Журн. аналит. химии. – 2004. – **59**, №11. – С. 119.
13. Проблемы аналитической химии Т.13. Внелабораторный химический анализ / под ре. ак. Ю.А. Золотова. – Москва: Наука, 2010 – 564 с:

14. Химченко С.В., Эксперiандова Л.П. // Сессия Совета по аналитической химии НАН Украины. Тезисы докладов. – АР Крым, Гурзуф. – 2010. – С. 30.

15. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – Москва: Едиториал УРСС. – 2002. – 302 с.

16. Эксперiандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А. // Журн. аналит. химии. – 2010. – **65**, №3. – С. 223.

17. Эксперiандова Л.П., Химченко С.В. // Методы и объекты химического анализа. – 2008. – **3**, №1. – С. 113.

Глава 8
Акваметрия функциональных материалов

Известно, что самым распространенным веществом на Земле является вода. Она участвует в процессах, происходящих в биосфере, и содержится в большинстве материалов, используемых человеком. Даже в следовых количествах она может резко влиять на физические, химические, механические и технологические свойства функциональных материалов, используемых в различных отраслях науки и техники. В большинстве случаев (холодильная, ракетная и лазерная техника, технология органического синтеза, технология чистых и полупроводниковых материалов) она является нежелательной примесью [1–7]. Во многих технологических процессах от уровня содержания воды зависит правильность их протекания [8]. Часто, будучи универсальным растворителем, вода является катализатором при проведении различных реакций [8–12].

Несмотря на то, что в зависимости от природы связи вода в веществе может находиться в разных формах, в подавляющем большинстве случаев задача аналитика сводится к выяснению общего содержания воды, т. е. проведению разновидности “вещественного анализа” [13]. Предложенный в 1948 г. Джоном Митчеллом и Дональдом Мильтоном Смитом термин “акваметрия” в настоящее время используется для обозначения аналитического определения воды разными методами [14].

Поскольку вода играет огромную роль в самых разнообразных процессах, ее правильное определение в веществах, участвующих в этих процессах, крайне важно. Однако за редким исключением опубликованные методики не имеют полноценного метрологического обоснования, что не позволяет правильно оценить их применимость для акваметрии функциональных материалов.

В распоряжении современного химика-аналитика имеется достаточно большой арсенал методов определения влажности химических веществ [15] – от простейшего метода визуальной индикации до сложнейших ядерно-физических методов исследования, таких как спектрометрия обратного резефордовского рассеивания и анализ по обнаружению упругого отражения. Выбор подходящего метода диктуется особенностями объекта исследования, требуемой точностью и приборным оснащением конкретной лаборатории.

8.1. Методы, не требующие градуировки

К методам акваметрии, не требующим градуировки, относятся титрование по К. Фишеру, газометрия, газовая хроматография и гравиметрия [15]. При этом, если первые три метода, как правило, используются в качестве арбитражных, то результаты гравиметрического анализа, основанного на определении потери массы при высушивании пробы, в случае анализа веществ, содержащих летучие соединения, могут быть завышенными. Поэтому последний метод при изучении особенностей акваметрии в книге не рассматривается.

8.1.1. Титриметрия

С тех пор как в 1935 г. Карл Фишер впервые описал новый способ количественного определения воды с помощью реактива, получившего впоследствии название “реактив Фишера”, этот способ стал одним из основных инструментов практической акваметрии [8]. Он основан на реакции Бунзена,

$$2H_2O + I_2 + SO_2 \rightarrow 2HI + H_2SO_4,$$

по которой вода реагирует с йодом в соотношении 1 : 1, а образующиеся кислоты затем удаляются из сферы реакции путем их нейтрализации пиридином в метанольном растворе.

Схема установки для визуального титриметрического определения воды показана на рис. 8.1. При анализе воду, содержащуюся в анализируемом растворе, титруют реактивом К. Фишера. По избытку йода, появившемуся после связывания воды, производят визуальное или электрометрическое детектирование конечной точки титрования. Следует отметить, что вместо токсичного пиридина в разное время предлагались диэтаноламин, ацетат натрия, салици-

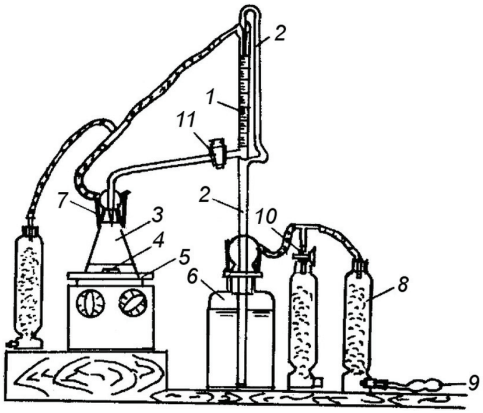

Рис. 8.1. Схема установки для титрования реактивом Фишера. *1* – бюретка вместимостью 5 мл с ценой деления 0.02 мл; *2* – сифон с приспособлением для автоматической установки нуля в бюретке; *3* – титровальная колба; *4* – магнит; *5* – магнитная мешалка; *6* – темная склянка для реактива Фишера; *7* – резиновое кольцо; *8* – колонка Фрезениуса, заполненная безводным хлоридом кальция; *9* – резиновый баллончик для нагнетания воздуха; *10* – кран для снятия избыточного давления

лат натрия, имидазол [16]. Некоторые исследователи дополнительно вводят различные добавки [17] или используют реактивы специального состава, приготовленные в лабораторных условиях [5, 7, 18–21]. Чаще всего это связано с тем, что с реагентом К. Фишера, наряду с водой, могут взаимодействовать либо сами образцы, либо находящиеся в них примеси, что приводит к искажению результатов анализа.

Зачастую результаты химических анализов зависят от относительной влажности воздуха в лаборатории [22]. В большинстве известных методик титриметрического определения воды по методу К. Фишера с визуальным детектированием конечной точки не учитывается “паразитная” поверхностная влага, которая адсорбируется на внутренней поверхности посуды во время ее хранения [23, 24], что может приводить к появлению значительных систематических погрешностей. Хранение предварительно высушенной посуды в эксикаторах с осушителями малоэффективно [8, 25]. В книге [26] описан прием, учитывающий поверхностную влагу, при котором в случайно выбранную колбу для титрования помещают малое количество безводного метанола, оттитровывают его реактивом К. Фишера, а затем израсходованный в этом титровании объем реактива вычитают из его расхода во всех других титрованиях. Однако колбы могут различаться по размерам и способности адсорбировать влагу. Поэтому внесение такой поправки не исключает появления значимых систематических погрешностей, которые могут составлять от 11 до 45 отн.%.

Таблица 8.1. Сравнение результатов определения воды по методу К. Фишера в пробах метанола с использованием разных способов учета влаги в сосуде для титрования (титр реактива Фишера 2.14 мг/мл); число опытов $P = 0.95$, $f = n - 1 = 38$

Способ учета влаги	Введено воды, мг/мл	Найдено воды, мг/мл	s	Сравнение введенных и найденных содержаний
Внесение поправки	4.48	4.70 ± 0.07	0.07	$7.20 > t(P,f) = 2.02$
Связывание влаги		4.46 ± 0.07		$0.68 < t(P,f) = 2.02$
Внесение поправки	1.70	1.52 ± 0.04	0.04	$10.14 > t(P,f) = 2.02$
Связывание влаги		1.72 ± 0.04		$1.08 < t(P,f) = 2.02$
Внесение поправки	0.24	0.35 ± 0.03	0.03	$8.44 > t(P,f) = 2.02$
Связывание влаги		0.23 ± 0.03		$0.80 < t(P,f) = 2.02$

Сотрудниками НТК “Институт монокристаллов” [27] для учета влаги, содержащейся в пустом сосуде для титрования, в отличие от описанного выше способа, предложено операцию связывания воды проводить перед каждым анализом в каждой колбе. В процессе такого предварительного связывания учитывается суммарная влага, как внесенная вместе с растворителем, так и адсорбированная стенками сосуда для титрования и находящаяся в объеме этого сосуда. В таком случае на результат анализа не влияют форма колб и изменяющаяся в разные дни влажность воздуха. Из табл. 8.1 видно, что в случае использования предлагаемого приема систематические погрешности по t-критерию (см. раздел 9) незначимы, а при способе внесения поправки – значимы.

В отличие от условий эксперимента, описанного в статье [28], в титруемых растворах вышеописанным способом содержатся продукты взаимодействия реактива К. Фишера с водой, которые образуются в процессе связывания воды, содержащейся в титровальной колбе. Оказывается [29], такие продукты могут проявлять ингибирующее

действие на протекание нежелательной реакции взаимодействия метанола с реактивом К. Фишера (метанольный эффект), приводящее к появлению систематических погрешностей. Очевидно, что предложенный вариант предварительного связывания воды в пустой титровальной колбе и установка в этой же колбе титра реактива К. Фишера исключают появление систематических погрешностей, связанных как с наличием "паразитной" влаги в титровальной колбе, так и с метанольным эффектом (см. табл. 9.1 и табл. 9.2 в разделе 9.2) [27].

Для получения более четкого перехода окраски в точке эквивалентности в единственной публикации, посвященной определению влажности окрашенных растворов [30] предлагается использование этанольного и обсуждается возможность применения метанольного или пиридинового раствора метиленового синего в качестве фонового красителя. Авторами [27] показано, что в случае определения малых содержаний воды при титровании разбавленным реактивом К. Фишера в отсутствие фонового красителя результаты определения воды в метаноле завышены. Применение метиленового синего в виде раствора в метаноле позволило получать несмещенные оценки влажности спирта, и существенно облегчило установление конечной точки титрования.

Если объектом анализа является твердый материал, который непосредственно не растворяется в реактиве К.Фишера, или если компоненты матрицы способны реагировать с этим реактивом, такую пробу перед титрованием следует подвергать пиролизу ($>1000°C$). Ранее сотрудники НТК "Институт монокристаллов" уже применяли указанный прием к таким функциональным материалам, как хлорид калия, фториды магния, кальция и бария, оксиды магния, алюминия, иттрия, неодима, карбонат и титанат стронция, алюминат неодима, алюмо-магниевая шпинель, иттрий-алюмниевый гранат [13]. Для этого анализируемый образец помещали в кварцевую трубку, которую вставляли в трубчатую печь сопротивления, производили пиролиз, отгоняли воду с помощью потока осушенного воздуха, собирали отгон в колбу с сухим метанолом и осуществляли визуальное титрование по методу К. Фишера. Позже М.Е. Темудо, А.А. Баррос и М. Бастос предложили аналогичную методику [31] при анализе геологических проб с последующим кулонометрическим определением воды. В настоящее время описанный способ пробоподготовки при акваметрии используется довольно часто [4, 5, 16, 32, 33].

Другим, более простым, способом анализа твердых объектов является определение воды, извлеченной из образца в подходящий органический растворитель [8]. Для этой цели при анализе ФМ используются низшие одноатомные спирты, в частности, метанол, этанол и изопропанол. Поэтому изучение особенностей определения воды именно в указанных спиртах является актуальным. Следует заметить, что этанол в качестве экстрагента применяется редко из-за сложности получения сухого спирта, т. к. его азеотропный состав (в случае перегонки) имеет высокую влажность. Поскольку основным недостатком визуального способа является субъективность в оценке интенсивности окраски в момент перехода, в настоящее время для реализации метода К. Фишера широко используются приборы, при помощи которых проводят волюмометрическое титрование с биамперометрической либо бивольтаметрической регистрацией точки эквивалентности [5, 6, 18, 34–36] или кулонометрическое титрование [5, 7, 17–21, 37–42]. В последнем случае применяют ячейки двух видов: без диафрагмы [17–19, 38] и с диафрагмой [7, 20, 21]. Т.А. Бланк [27] по данным аналитического архива за несколько лет оценила относительные стандартные отклонения s_r результатов титрования по методу К. Фишера с применением фонового красителя и визуальным детектированием конечной точки для широкого диапазона концентраций воды в метаноле, этаноле и изопропаноле. Полученные концентрационные зависимости s_r удовлетворительно описываются уравнением прямой $s_r = a + b/X$, где X – концентрация воды в спирте (мг/мл). В табл. 8.2 приведены оценки пределов определения воды [43] в спиртах, соответствующие $s_r = 0.3$ (о способах таких оценок см. раздел 9).

В работе [27] сравнивались результаты вариантов автоматизированного и визуального способов определения воды. На рис. 8.2

Таблица 8.2. Пределы определения воды (X_{lim}) в спиртах при титровании по методу К. Фишера с визуальным детектированием конечной точки

Спирт	Титр реактива К. Фишера, мг/мл	X_{lim}, мг/мл
Метанол	2.0–3.0	0.09
	0.4–0.7	0.04
Этанол	2.0–3.0	0.02
Изопропанол	2.0–3.0	0.03

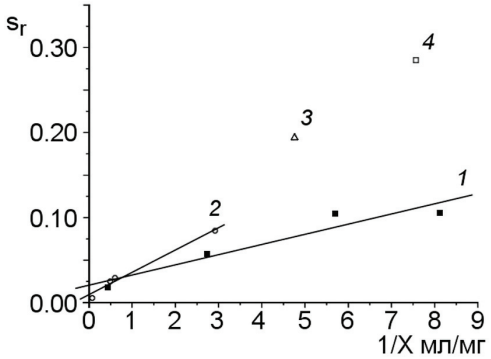

Рис. 8.2. Экспериментальные зависимости s_r для титриметрического определения воды в метаноле с визуальной регистрацией конца титрования (прямые *1* и *2*) с помощью реактива К. Фишера: *1* – (титр 0.4–0.7 мг/мл, фоновый краситель, число степеней свободы f=15...27) и *2* – концентрированного (титр 2–3 мг/мл, f=9...12), а также с применением автоматических титраторов 720KFS Titrino и Mettler DL18 (точки *3* и *4*; f=15 и 17) и фирменного реактива Фишера (титр 5 мг/мл)

представлены концентрационные зависимости относительного стандартного отклонения при визуальном титровании метанола концентрированным и разбавленным реактивом К. Фишера с использованием метанольного раствора фонового красителя и приведены результаты титрования метанола по К. Фишеру с электрометрическим детектированием при помощи волюмометрических титраторов. Из этого рисунка видно, что сходимость результатов анализа с использованием автоматизированных электрометрических методов значительно хуже, чем в случае применения визуального варианта с разбавленным реактивом К. Фишера. Кроме того, авторами показано, что применение разбавленного реактива К. Фишера и фонового красителя обеспечивает исключение систематических и минимизацию случайных погрешностей результатов анализа с визуальным детектированием конечной точки титрования.

Одним из важных условий получения таких функциональных материалов, как монокристаллов корунда с заданными свойствами является высокое качество используемого для их выращивания сырья (α-Al_2O_3). Как уже было сказано, при анализе твердых объектов воду из образца можно извлекать в подходящий органический растворитель. При этом, как правило, происходит полное растворение пробы. Однако оксид алюминия в спиртах не растворяется, поэтому вместо стадии растворения анализ включает в себя стадию экстракции воды из образца с образованием суспензии. Следует

заметить, что титрование суспензий реактивом К. Фишера проводят сравнительно редко из-за большой трудности визуального фиксирования изменения окраски мутной среды в точке эквивалентности. Показано [27, 44], что применение фонового красителя облегчает детектирование конечной точки титрования. Так, при определении 1.9 мас.% воды в α-Al_2O_3 с использованием фонового красителя введение метиленового синего позволило практически вдвое уменьшить случайную погрешность результата анализа. Оценка предела определения воды в α-Al_2O_3, найденная для $s_r = 0.3$, оказалась равной $9 \cdot 10^{-2}$ мас.%. Проверка правильности (см. раздел 9) по методу "варьирования навесок" и по схеме "введено-найдено" (основой служил образец оксида алюминия, обезвоженный его нагреванием) показала отсутствие значимых (по t-критерию) систематических погрешностей.

Другими примерами случаев, когда в производстве ФМ необходимо контролировать содержание воды, является анализ полупродуктов [45], получаемых в результате поликонденсационного синтеза меламиноформальдегидных (МФ) полимеров [46], выполняющих функции оптических и сцинтилляционных материалов, а также анализ стеклокерамических SiO_2-матриц [47], полученных по золь-гель технологии [48], на основе которых создаются трехмерные дисплеи. Установлено, что растворенный в метаноле МФ олигомер, так же как и наличие в титровальной колбе порошкообразной пробы образца МФ полимера или SiO_2-матрицы, не мешают проведению визуального титрования по методу К. Фишера в присутствии фонового красителя. Правильность определения подтверждена при помощи схемы "введено-найдено" (с использованием t-критерия).

Таким образом, показано, что, несмотря на простоту, универсальность, высокую специфичность и чувствительность, титриметрический метод К. Фишера имеет ряд ограничений и недостатков. Главным образом, они связаны с возможностью взаимодействия компонентов реактива К. Фишера с матрицей анализируемого объекта, высокой токсичностью компонентов, входящих в состав реактива, а также с необходимостью применения дорогостоящей аппаратуры и расходных материалов при использовании автоматизированных вариантов этого метода. Это вызывает необходимость применения альтернативных методов, которые будут рассмотрены в следующих разделах.

8.1.2. Газометрия

Как уже отмечалось, газометрия, помимо титрования по К. Фишеру, относится к немногочисленным методам определения влажности, которым не нужна калибровка.

Метод основан на измерении объема газа, выделяемого при взаимодействии воды, содержащейся в образце, со специальными реагентами. Он выполняется на достаточно простой аппаратуре и требует только одного единственного реактива. Чаще всего применяют карбид или гидрид кальция, поскольку другие используемые для этой цели реагенты имеют существенные недостатки [8]. Но поскольку при одном и том же содержании воды количество выделяющегося водорода, в соответствии с уравнениями реакций (8.1) и (8.2), в 2 раза больше, чем ацетилена, в качестве реактива удобнее использовать гидрид кальция:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2 \qquad (8.1)$$

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2 \qquad (8.2)$$

Осуществлять реакцию гидрида кальция с водой, содержащейся в анализируемом образце, можно бесконтактным способом (при разделенных в пространстве указанных компонентах, когда реакция происходит только с парами воды, попадающими в реактив за счет диффузии) и контактным (при непосредственном контакте гидрида кальция с образцом или водоотнимающим агентом). Использование последнего способа (рис. 8.3), несмотря на его непригодность для анализа веществ, взаимодействующих с реагентом, предпочтительнее из-за сравнительно малого времени, затрачиваемого на его проведение. Следует отметить, что как карбидный, так и гидридный вариант газометрического метода имеет определенные ограничения, связанные с нежелательной адсорбцией выделяющегося газа на поверхности реагента, а также с протеканием побочных реакций в случае использовании реагентов недостаточно высокого качества [8].

Из доступных и недорогих органических растворителей, способных извлекать воду из анализируемых проб перед их анализом, заслуживает внимания этилацетат, поскольку он имеет малую токсичность, устойчив при хранении, а его способность поглощать воду

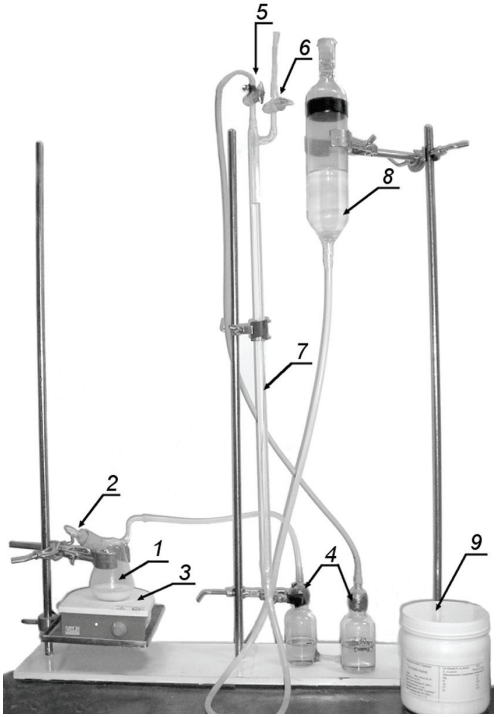

Рис. 8.3. Газометрическая установка для определения влажности органических растворителей. *1* – реакционная колба с мешалкой в виде запаянного в стеклянную трубку магнита; *2* – пробка-кран с углублением объемом 2 см^3 для реагента; *3* – магнитная мешалка MSP (VELP SCIENTIFICA, Италия); *4* – модифицированная склянка Дрекселя, заполненная серной кислотой; *5* – кран, соединяющий склянку Дрекселя с измерительной бюреткой; *6* – кран, соединяющий измерительную бюретку с атмосферой; *7* – измерительная бюретка вместимостью 50 см^3 с ценой наименьшего деления 0.1 см^3; *8* – уравнительная склянка; *9* – банка с реактивом (гидридом кальция)

(до 9.6 мас.%) значительно выше, чем у подавляющего большинства соединений, не реагирующих с гидридом кальция. Поэтому именно он был выбран авторами [49] для изучения возможностей газометрического анлиза. Для газометрических исследований использовали гидрид кальция квалификации х. ч. (Chemetall GmbH, Германия, расфасованный НПФ “СИНБИАС”, Украина). В экспериментах время завершения реакции колебалось от 40 мин до 3 ч. Выяснилось, что причиной такого разброса оказались неоднородность препарата и присутствие в нем примесей других соединений, реагирующих с водой. Можно заметить, что в литературе встречаются и другие работы, в которых тоже отмечается значительный разброс в длительности анализа [8, 50]. В табл. 8.3 приведен указанный в паспорте химический состав используемого гидрида кальция и установленное с помощью элементного анализатора EUROEA-3000 (EuroVector, Италия) содержание водорода, содержание кальция,

Таблица 8.3. Сравнение паспортного и действительного химического состава (мас.%) препарата CaH_2

Элементы	H	Ca	Mg	Mn	Al	Cu	Fe
Указано в паспорте	4.4	92	<0.8	Не нормируется	< 0.01	Не нормируется	< 0.01
Найдено	4.2±0.4	71.5±0.9	0.05	0.0005	0.0001	0.0005	$<10^{-5}$

определенное титрованием трилоном Б в присутствии мурексида, а также содержания примесей Mg, Mn, Al, Cu, Fe, оцененное методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением (источник возбуждения спектров ИВС-28, спектрограф дифракционный ДФС-8). Оказалось, что в пересчете на основное вещество действительное содержание CaH_2 составляет 74.9 мас.% в отличие от указанного в паспорте (97 мас.%). По-видимому, избыток водорода в анализируемом образце находится либо в виде гидридов Mg, Mn, Al, Cu, либо присутствует в виде адсорбированного поверхностью препарата молекулярного водорода.

Из найденной концентрационной зависимости относительного стандартного отклонения был оценен нижний предел определения воды [43] в этилацетате, соответствующий $s_r = 0.3$, который составил 0.25 мг/мл. Но поскольку реакция происходит в гетерогенной системе, объем пробы не может быть меньше 1 мл, т. к. в противном случае не происходит полное смачивание гидрида кальция и затрудняется перемешивание. Поэтому, исходя из указанного ограничения, а также с учетом колебаний атмосферного давления и температуры, верхним пределом определения является концентрация воды, равная 36.6 мг/мл.

В табл. 8.4 приведены сравнительные результаты определения влажности трех образцов этилацетата кальций-гидридным газометрическим методом и титрованием по К. Фишеру, выступающим в роли арбитражного. Поскольку сравнивались величины, полученные со значимыми по F-критерию различиями дисперсий (см. раздел 9), при сравнении средних вместо традиционного t-критерия использовали критерий Пагуровой. (Подробнее об этом критерии см. раздел 9.2.2). Видно, что различие между результатами является незначимым при концентрациях воды выше 4.2 мг/мл. При более низких концентрациях (0.33 мг/мл) газометрический метод дает завышенные результаты. Поэтому применение газометрического

Таблица 8.4. Результаты сравнительного определения воды титрованием по К. Фишеру и кальций-гидридным газометрическим методом в пробах этилацетата ($P=0.95$; $f=n-1$)

№ опыта	Метод определения	Найдено воды, мг/мл	n	s^a	Сравнение средних
1	Титрование по К. Фишеру	0.33 ± 0.02	5	0.02	$4.709 > 3.097 = \nu$ ($\zeta = 0.061$; P; $f_1 = 4$, $f_2 = 3$)[б] различие незначимо
	Газометрический метод	0.5 ± 0.1	4	00.7	
2	Титрование по К. Фишеру	4.2 ± 0.1	5	0.1	$0.11 < 2.18 = t$ (P; $f_\Sigma = 12$)[в] различие незначимо
	Газометрический метод	4.2 ± 0.2	9	0.2	
3	Титрование по К. Фишеру	9.2 ± 0.2	5	0.2	$1.27 < 2.31 = t$ (P; $f_\Sigma = 8$)[в] различие незначимо
	Газометрический метод	9.0 ± 0.4	5	0.3	

[а] Сравнение дисперсий по критерию Фишера (F-критерию):
в опыте №1: $12.25 > F(\overline{P}, f_1, f_2) = 6.59$, различие значимо;
в опыте №2: $4.00 < F(\overline{P}, f_1, f_2) = 6.04$, различие незначимо;
в опыте №3: $2.25 < F(\overline{P}, f_1, f_2) = 6.39$, различие незначимо
[б] Сравнение средних по критерию Пагуровой
[в] Сравнение средних по t-критерию

метода при анализе образцов этилацетата с низкой влажностью возможно только при использовании поправочного коэффициента, рассчитываемого по данным титриметрии.

Следует заметить, что при проведении анализа наблюдалось регулярное появление грубых промахов [51], что, как выяснилось, связано с низким качеством гидрида кальция и возможной разгерметизацией системы. Вероятно, более качественный препарат CaH_2 и более совершенная вакуумная система позволят устранить эти недостатки, но высокая стоимость реагента (238.5€ за 500 г при содержании основного вещества 95% или 237.5€ за 10 г при содержании основного вещества 99.99% [52]) может препятствовать его использованию в акваметрии. По-видимому, именно с подобными причинами

связано малое и давнее число публикаций по применению этого метода, и этим объясняется его ограниченное применение.

Таким образом, ненадежность метода, зависимость результатов газометрического анализа от качества используемого гидрида кальция и трудоемкость анализа не позволяют его использовать для арбитражного определения воды в ФМ.

8.1.3. Газовая хроматография

В настоящее время для многих объектов анализа уже разработано достаточное число методик определения воды при помощи газохроматографического метода [53–55]. По-видимому, этим объясняется сравнительно небольшое количество публикаций, посвященных акваметрии с использованием указанного метода. Описано определение воды в органических растворителях с помощью капиллярной газовой хроматографии [56], в красках [57] с помощью прямой газовой хроматографии, в глубоко обезвоженном карналлите с помощью реакционной газовой хроматографии [58].

При определении малых содержаний воды по чувствительности с титриметрическим методом К. Фишера может конкурировать лишь реакционная газовая хроматография, в которой воду детектируют косвенно по продукту, образующемуся в результате ее реакции со специально введенным веществом [59]. Но громоздкость оборудования и высокая вероятность взаимодействия анализируемых веществ с газообразующим реагентом (как и в случае газометрического анализа) ограничивают область применения этого метода. Более доступна и проста в исполнении прямая газовая хроматография, отличающаяся такой же избирательностью, но меньшей чувствительностью, а в случаях, когда требуется экспрессность и не нужна высокая точность, она предпочтительнее других вариантов газохроматографического анализа [8].

Поскольку при анализе твердых функциональных материалов, как уже было отмечено в разделе 8.1.1, воду можно извлекать низшими спиртами, авторами [60] была исследована возможность определения в них малых содержаний воды с помощью прямой газовой хроматографии. Для анализа водно-спиртовых растворов и детектирования разделяемых компонентов были выбраны элементы из стандартной комплектации малобюджетных отечественных хроматографов: газовый хроматограф ЦВЕТ-500 (“ЦветХром”,

Россия), насадочная колонка и детектор по теплопроводности. Применение же более эффективных и дорогостоящих капиллярных колонок неизбежно предусматривает дополнительное комплектование хроматографа микрокатарометром. Выяснилось, что наилучшее разделение компонентов смеси происходит при использовании сорбента Porapak QS 60–80 меш (коэффициенты разделения и симметрии пиков, оцененные согласно [61, 62], составили 0.96 и 1.5, соответственно). Другие условия проведения газохроматографического анализа спиртов приведены в табл. 8.5 (этанол в качестве объекта исследования не рассматривался, т. к. даже самый сухой спирт после его перегонки содержит 4% воды). На рис. 8.4 приведена хроматограмма с использованием сорбента

Таблица 8.5. Условия хроматографирования водно-спиртовых смесей

Условия	Метанол	Изопропанол
Температура колонки	145°C	155°C
Температура детектора	145°C	155°C
Температура испарителя	150°C	
Скорость потока газа-носителя	10 мл/мин	
Ток детектора	200 мА	
Материал колонки	Нержав. сталь 1Х18Н10Т	
Длина колонки; диаметр колонки	1 м; 3 мм	
Сорбент	Porapak QS	
Газ-носитель	Гелий, марка В, чистота 99.99% (найденное по методу К. Фишера содержание воды до вымораживания с помощью криоловушки ~ 50 мг/м^3, после вымораживания < 1 мг/м^3)	
Объем анализируемой пробы (микрошприц “Газохром 101” емк. 1 мкл)	(0.05 ± 0.01) мкл	

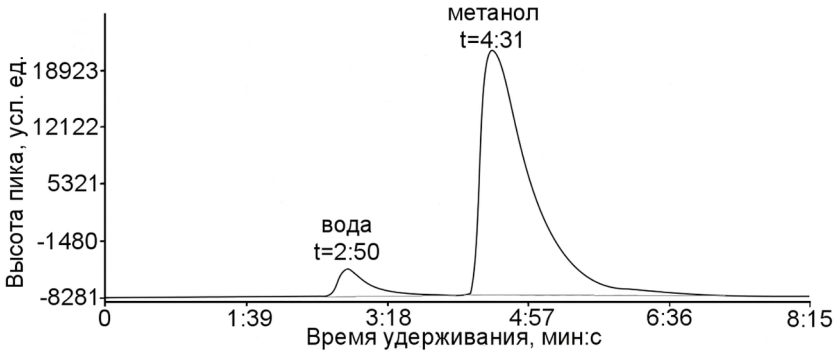

Рис. 8.4. Хроматограмма смеси вода-метанол, концентрация воды 45 мг/мл

Porapak QS для системы вода – метанол. Подобная хроматограмма наблюдается и для системы вода – изопропанол (время удерживания воды 2.46 мин, изопропанола 11.39 мин).

Чтобы избежать влияния возможного дрейфа любого прибора, сказывающегося на результатах анализа, для получения неискаженных результатов в инструментальных методах часто используется метод внутреннего стандарта. Так, авторы [57] при газохроматографическом определении воды в водорастворимых красках экстрагировали воду из пробы диметилформамидом, затем в экстракт вводили изопропанол, используемый в качестве внутреннего стандарта, после чего производили хроматографирование. Относительное стандартное отклонение получаемых результатов составило 0.03. В работе [60] для определения воды в спиртах предложено использовать метод внутреннего нормирования, в котором сумма площадей пиков анализируемого спирта и содержащейся в нем воды принимается за 100%. При анализе двухкомпонентой системы этот метод более экспрессный, чем метод с применением специально введенного внутреннего стандарта, т. к. в последнем случае период полного выхода всех компонентов перед следующим вводом пробы удлиняется из-за присутствия дополнительного компонента, служащего стандартом.

При расчете концентрации воды такое нормирование производили [60] в виде отношения площади пика воды к сумме площадей пиков воды и анализируемого спирта, умноженного на коэффициент относительной чувствительности детектора, который находили, используя известные из справочной литературы значения коэф-

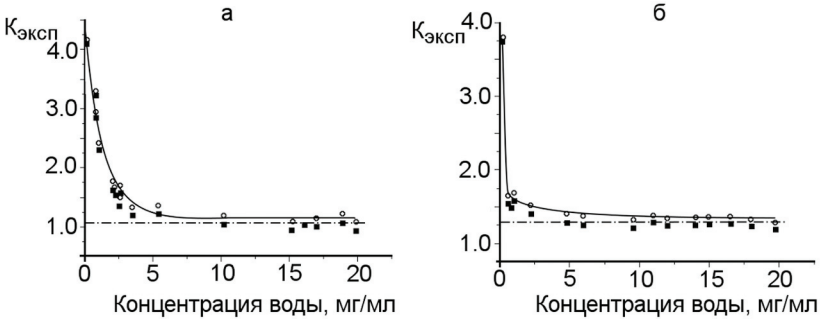

Рис. 8.5. Зависимости коэффициентов относительной чувствительности от содержания воды в метаноле (а) и изопропаноле (б). Пунктиром обозначено значение $K_{\text{ТЕОР}}$, сплошной линией – значения $K_{\text{ЭКСП}}$

фициентов абсолютной чувствительности детектора для анализируемого спирта и воды. Считается, что коэффициенты абсолютной чувствительности не зависят от концентрации [55]. Однако при сопоставлении результатов газохроматографического и титриметрического по К. Фишеру анализов [60] выяснилось, что в случае малых содержаний воды результаты хроматографирования с использованием указанных коэффициентов оказались завышенными. Было показано, что коэффициенты относительной чувствительности сохраняют свое постоянство только в определенном диапазоне концентраций воды. На рис. 8.5 представлены концентрационные зависимости найденных с помощью титрования по К. Фишеру экспериментальных коэффициентов относительной чувствительности детектора ($K_{\text{ЭКСП}}$) для метанола и изопропанола. Такое отклонение указанных коэффициентов от их теоретических значений, очевидно, можно объяснить влиянием неизбежно присутствующей воды, сорбированной в узлах хроматографа [55, 63]. Специально разработанная криоловушка [60], встроенная в газовую магистраль, позволила обезвоживать гелий и всю хроматографическую систему до и во время проведения анализа. Однако ее применение полностью не удалило нежелательную влагу из узлов хроматографа.

Поскольку для нахождения значений $K_{\text{ЭКСП}}$ необходимо привлечение “третьего” метода, с помощью которого устанавливается концентрация воды в спирте, предложено в случае анализа метанола и изопропанола с низкой влажностью применять поправочные графики, полученные заранее с помощью титрования по К. Фише-

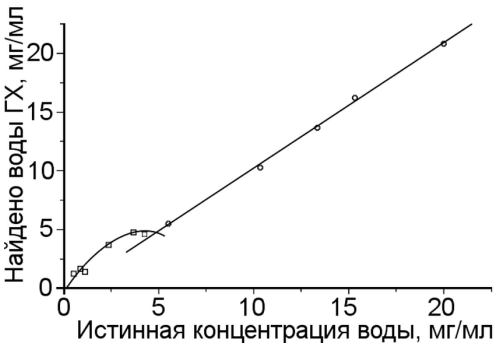

Рис. 8.6. Поправочный график для определения влажности метанола

ру [64]. В качестве примера на рис. 8.6 приведен такой поправочный график для определения влажности метанола. Совместное решение системы 2-х уравнений, состоящей из параболической и линейной зависимостей, дает точку их пересечения, которая представляет собой значение минимальной концентрации воды, ниже которой необходимо использовать поправочные графики. Эта концентрация составляет (4.7 ± 0.5) мг/мл для метанола и (3.1 ± 0.6) мг/мл для изопропанола. Из рис. 8.6 видно, что в области, расположенной выше точки пересечения, результаты газохроматографического и титриметрического анализов совпадают (тангенс угла наклона прямой равен 1), а в области, расположенной до точки пересечения, результаты газохроматографического анализа содержат систематические погрешности, которые как раз и учитываются с помощью поправочных графиков. Поэтому именно указанные концентрации следует считать нижним пределом определения воды в области ее высоких концентраций, для которых градуировка с помощью “третьего” метода еще не требуется. Предел определения низких концентраций ограничен возможностями титриметрического определения, привлеченного для градуировки, и составляет, соответственно, 0.09 и 0.03 мг/мл для метанола и изопропанола.

Как правило, для оценки малых содержаний воды в газохроматографическом методе пользуются методом добавок. В табл. 8.6 приведены результаты проверки правильности определения воды в спиртах с помощью метода добавок, а в табл. 8.7 – определение воды с привлечением поправочных графиков. Видно, что результаты анализа, полученные по методу добавок, в области малых содержаний воды отягощены систематическими погрешностями (значимое

Таблица 8.6. Проверка правильности газохроматографического определения влажности спиртов методом добавок ($P=0.95$, $f=n-1$)

№ серии опытов	Введено воды, мг/мл ($\overline{X}$), титрование по К. Фишеру	Найдено воды, мг/мл ($\overline{Y}$), хромато-граф	$\overline{Y}-\overline{Y}_0$	Сравнение введенных и найденных концентраций по t-критерию. При $\frac{\left\|\left(\overline{Y}-\overline{Y}_0\right)-\overline{X}\right\|\cdot\sqrt{n}}{s}<t(P,f)$ различие значимо
Метанол				
0	–	1.92 ± 0.03	–	–
1	3.83	6.4 ± 0.6	4.5 ± 0.5	$3.91>2.78=t(P;4)$
2	2.11	5.7 ± 0.5	3.8 ± 0.5	$7.30>2.57=t(P;5)$
3	1.77	5.3 ± 0.7	3.4 ± 0.7	$5.76>2.57=t(P;5)$
4	0.52	3.2 ± 0.4	1.3 ± 0.4	$4.78>2.57=t(P;5)$
Изопропанол				
0	–	0.24 ± 0.01	–	–
1	2.28	3.1 ± 0.4	2.9 ± 0.4	$4.62>2.78=t(P;4)$
2	0.61	1.2 ± 0.3	1.0 ± 0.3	$4.36>2.78=t(P;4)$

Y_0 – концентрация воды (мг/мл) в сухом спирте, найденная в опыте без введения воды ($P=0.95$, $f=n-1$)

по t-критерию различие средних). А предлагаемая газохроматографическая методика с использованием поправок по точности и чувствительности хотя и уступает титрованию по К. Фишеру, но характеризуется отсутствием значимой систематической погрешности. Случайные погрешности лежат в пределах, допустимых при анализе чистых веществ.

Таким образом, поскольку концентрационная зависимость аналитического сигнала в области малых содержаний воды не является линейной, оценка содержания воды при помощи широко используемого в газовой хроматографии метода добавок неприемлема. При анализе спиртов с невысокой влажностью результаты газохроматографического анализа следует корректировать при

Таблица 8.7. Проверка правильности определения влажности спиртов газохроматографическим методом с внутренней нормировкой при использовании поправочных графиков

№ серии опытов	Введено воды, мг/мл ($\overline{X}$), титрование по К. Фишеру	Найдено воды, мг/мл ($\overline{Y}$), хромато-граф	$\overline{Y}-\overline{Y}_0$	Сравнение введенных и найденных концентраций по t-критерию. При $\frac{\left\lvert\left(\overline{Y}-\overline{Y}_0\right)-\overline{X}\right\rvert\cdot\sqrt{n}}{s}<t(P,f)$ различие незначимо
Метанол				
0	–	1.03±0.04	–	–
1	2.55	3.3±0.4	2.3±0.4	$1.61<2.57=t(P;5)$
2	2.10	3.2±0.6	2.2±0.6	$0.43<2.57=t(P;5)$
3	1.46	2.3±0.3	1.3±0.3	$1.26<2.36=t(P;7)$
4	0.86	2.1±0.5	1.1±0.3	$1.63<2.45=t(P;6)$
Изопропанол				
0	–	0.21±0.01	–	–
1	1.50	1.4±0.4	1.2±0.4	$1.98<2.45=t(P;6)$
2	0.91	1.1±0.1	0.9±0.1	$0.24<2.57=t(P;5)$
3	0.24	0.40±0.08	0.19±0.09	$1.53<2.57=t(P;5)$

Y_0 – концентрация воды (мг/мл) в сухом спирте, найденная в опыте без введения воды

помощи поправочных графиков, полученных с привлечением метода К. Фишера.

8.2. Альтернативные методы определения воды

Как было показано в разделе 8.1, методы, не требующие градуировки, имеют ограничения и недостатки. Главным ограничением титриметрического по К. Фишеру метода является невозможность анализа матриц, взаимодействующих с компонентами реактива К. Фишера. Газометрический метод ненадежен и трудоемок, газовая хроматография непригодна для анализа веществ с низкой

влажностью. Поэтому представляется актуальной разработка и исследование альтернативных методов акваметрии, которые, при этом, нуждаются в градуировке с привлечением арбитражного метода, чаще всего, титрования по К. Фишеру.

При выборе альтернативных способов детектирования воды в функциональных материалах следует отдавать предпочтение доступным, простым в выполнении, малозатратным и экспрессным методам, при использовании которых не загрязняется окружающая среда. В наибольшей степени этим требованиям, по-видимому, отвечают диэлькометрические и спектрофотометрические методы.

8.2.1. Диэлькометрия

В основе метода лежит тот факт, что диэлектрическая проницаемость большинства веществ намного меньше соответствующего значения для воды. В пригодном для аналитических целей частотном диапазоне в полярных диэлектриках наблюдается ориентационная поляризация молекул или их звеньев вдоль поля [65]. Выбор частоты для проведения анализа определяется только природой и агрегатным состоянием исследуемого вещества, что обеспечивает его универсальность и применимость для определения влажности разных функциональных материалов. Поскольку в большинстве случаев рассчитать точный вид функции “диэлектрическая проницаемость–состав” невозможно, а при постоянной температуре и в отсутствие химического взаимодействия между компонентами диэлектрическая проницаемость анализируемого образца аддитивно зависит от соотношения между компонентами, для анализа используют градуировочные графики, построенные по серии растворов с известным содержанием воды [8, 66]. Преимуществом диэлькометрического метода является его неразрушающее действие на исследуемый образец, что очень удобно при ограниченном его количестве или высокой стоимости анализируемого продукта.

Для диэлькометрического определения влажности спиртов, являющихся полярными соединениями, наиболее подходящими являются средние частоты (1 МГц), при которых имеет место ориентационная поляризация и отсутствует высокочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости. В этом частотном диапазоне применяют мостовые методы измерения, при которых аналитическим сигналом служит значение емкости (c) измерительной ячейки

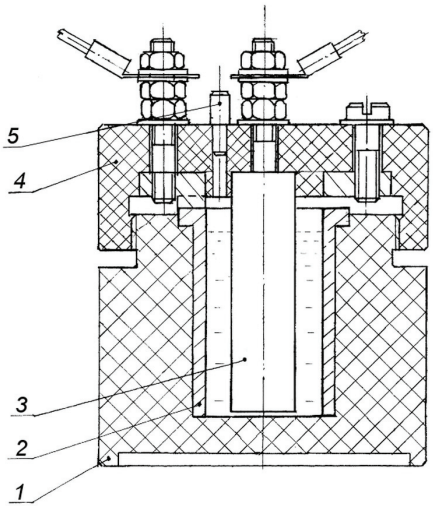

Рис. 8.7. Схема измерительной ячейки для диэлькометрического определения влажности органических растворителей: *1* – стакан из тетрафторэтилена; *2* – электрод №1; *3* – электрод №2; *4* – крышка ячейки; *5* – пробка из тетрафторэтилена

с образцом, функционально связанной с диэлектрической проницаемостью (ε) анализируемого образца: $\varepsilon = f(c)$ [67]. Для определения концентрации воды в спиртах авторами [68, 69] разработана простая по конструкции диэлькометрическая ячейка (рис. 8.7). Поскольку диэлектрическая проницаемость является функцией температуры, для исключения систематических погрешностей при проведении анализа конструкцией диэлькометрической ячейки предусмотрено ее термостатирование.

При помощи разработанной диэлькометрической ячейки определены концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости метанола, этанола и изопропанола, удовлетворительно описывающиеся уравнениями прямой, и получены оценки относительных стандартных отклонений (рис. 8.8) для широкого диапазона концентраций воды в этих спиртах. Необычный вид полученных зависимостей (линейность в координатах $s_r - X$), в отличие от традиционного их вида (линейность в координатах $s_r - 1/X$), вероятно, определяется особенностями мостового измерения емкости диэлектрической ячейки, при котором погрешность определения емкости увеличивается с повышением проводимости образца.

Поскольку, как следует из рис. 8.8, экспериментально полученные концентрационные зависимости s_r не позволяют оценить значения пределов определения, соответствующих $s_r = 0.3$, как это

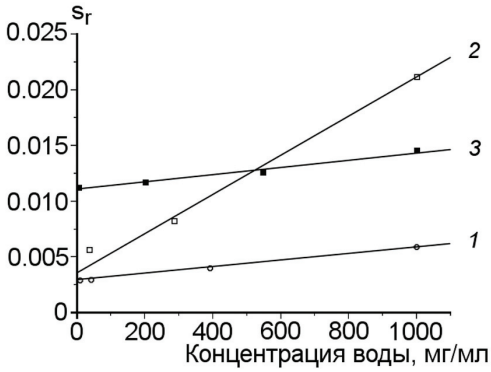

Рис. 8.8. Концентрационные зависимости s_r при диэлькометрическом определении воды в метаноле при 18°С (*1*), этаноле при 27°С (*2*), изопропаноле при 20°С (*3*)

принято в анализе чистых веществ, они были оценены в соответствии с рекомендациями Guide to Quality in Analytical Chemistry (см. раздел 9), составленными CITAC и EURACHEM [70], по которым пределом определения в таких случаях считают минимальную концентрацию определяемой примеси на градуировочном графике [43]. В табл. 8.8 приведены пределы определения и относительные стандартные отклонения для исследуемых диапазонов концентрации воды.

Правильность результатов анализа спиртов при помощи диэлькометрического метода на средних частотах подтверждается данными табл. 8.9, в которой сопоставлены результаты, полученные указанным методом и независимым титрованием по К. Фишеру. Сравнение средних значений концентраций, характеризующихся значимо различающимися дисперсиями, как и в случае газометрии (см. раздел 8.1.2), проводили при помощи критерия Пагуровой.

Как уже отмечалось, в подавляющем большинстве случаев определение влажности твердых объектов сводится к определению воды, экстрагированной из образца в подходящий органический

Таблица 8.8. Пределы определения (X_{lim}) диэлькометрической методики и s_r для диапазонов концентраций воды в спиртах

Спирт	s_r (от X_{lim} до 1000 мг/мл)	X_{lim}, мг/мл
Метанол	0.003–0.006	0.214
Этанол	0.004–0.02	0.128
Изопропанол	0.01–0.02	0.08

Таблица 8.9. Сравнение результатов определения воды в спиртах диэлькометрическим и титриметрическим методами ($P=0.95$, $f=n-1$)

№	Спирт	Метод	Найдено, мг/мл	n	s	Сравнение средних по критерию Пагуровой (ν)*
1	Этанол ($t=20°C$)	Диэлькометрия	522 ± 6	8	7	$0.349<2.221=\nu$ ($\zeta=0.0831; P$; $f_1=7$, $f_2=9$) различие незначимо
		Титрование	519 ± 19	10	26	
2	Этанол ($t=27°C$)	Диэлькометрия	281 ± 2	6	2	$0.444<2.246=\nu$ ($\zeta=0.0329; P$; $f_1=5$, $f_2=9$) различие незначимо
		Титрование	283 ± 10	10	14	
3	Метанол ($t=18°C$)	Диэлькометрия	43.3 ± 0.1	6	0.1	$0.752<2.216=\nu$ ($\zeta=0.0943; P$; $f_1=5$, $f_2=9$) различие незначимо
		Титрование	43.4 ± 0.3	10	0.4	
4	Изопропанол ($t=20°C$)	Диэлькометрия	22.1 ± 0.3	6	0.2	$0.484<2.190=\nu$ ($\zeta=0.1563; P$; $f_1=5$, $f_2=9$) различие незначимо
		Титрование	22.0 ± 0.4	10	0.6	

*Сравнение дисперсий по F-критерию
образец №1: $13.18>2.13=F(\overline{P}; f_1=7, f_2=102)$; различие значимо
образец №2: $49.00>1.36=F(\overline{P}; f_1=72, f_2=102)$; различие значимо
образец №3: $16.00>1.80=F(\overline{P}; f_1=35, f_2=38)$; различие значимо
образец №4: $9.00>1.65=F(\overline{P}; f_1=76, f_2=42)$ различие значимо

растворитель [8]. Но наличие стадии экстракции удлиняет анализ, может увеличивать погрешности получаемых результатов, требует применения очень сухих и высокочистых органических растворителей, большинство из которых является токсичными. В этой связи представляет интерес разработка неэкстракционных методов определения влажности твердых объектов. Одним из таких

методов может служить резонаторная СВЧ диэлькометрия, отличающаяся высокой точностью и возможностью проведения анализа образцов малой массы [71]. В этом методе параметром, зависящим от влажности образца, является сдвиг резонансной частоты (Δf), происходящий при помещении образца в резонатор.

Определение воды в твердых и сыпучих веществах значительно сложнее, чем в жидкостях, т. к. диэлектрическая проницаемость твердых веществ зависит не только от их природы и влагосодержания, но и от формы частиц, плотности упаковки и многих других факторов [8]. В современных диэлькометрах реализованы различные технические решения, способствующие правильному и точному определению влажности твердых образцов [72, 73]. В монографии К. Купфера [74] дан подробный обзор современных способов определения воды в разных жидких и твердых объектах при помощи методов диэлькометрии. Для определения влажности α-оксида алюминия с помощью СВЧ диэлькометрии авторами [75] был использован резонаторный диэлькометр 3-см диапазона, генерирующий колебания с частотой $9 \cdot 10^9$ Гц. Диэлькометрическая ячейка представляла собой кварцевую ампулу, располагавшуюся аксиально в пучности СВЧ магнитного поля резонатора. Размеры ячейки подбирались таким образом, чтобы введение образца в резонатор не приводило к существенному искажению поля: ее внутренний диаметр составлял 3.5 мм, высота – 30 мм; время одного измерения в такой ячейке не превышало 15 с. Градуировка диэлькометрического метода осуществлялась с помощью титриметрического метода К. Фишера. На рис. 8.9 показаны концентрационные зависимости сдвига резонансной частоты при определении влажности α-Al_2O_3.

Построенная концентрационная зависимость относительного стандартного отклонения результатов при определении воды в α-Al_2O_3 имеет необычный в аналитической практике вид (рис. 8.10). Такой ход кривой можно объяснить тем, что измеряемый образец представляет собой ограниченную стенками ампулы дисперсную систему, в состав которой входят порошок α-Al_2O_3 и воздушные полости между частицами порошка, а также молекулы воды. При малых содержаниях воды в такой системе проявляются электростатические эффекты, которые в совокупности с действующим на эту систему высокочастотным полем при изменяющейся вдоль оси резонатора плотностью, ухудшают воспроизводимость упаковки такой системы. В случае анализа влажных

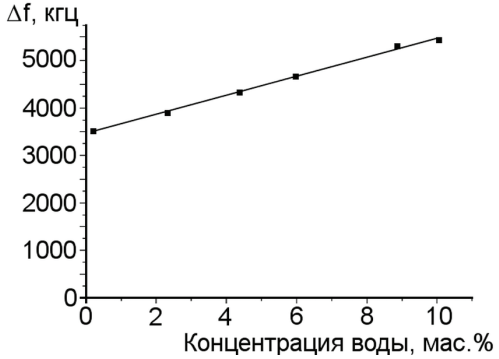

Рис. 8.9. Линейная область концентрационной зависимости сдвига резонансной частоты (Δf) при СВЧ диэлькометрическом определении влажности α-Al_2O_3; выше концентрации 10 мас.% линейность зависимости нарушается

образцов влияние электростатических эффектов снижается, однако увеличиваются диэлектрические потери, которые выражаются в преобразовании части энергии переменного электрического поля в теплоту при переполяризации диэлектрика.

Как видно из рис. 8.10, относительные стандартные отклонения, которые были получены из данных аналитического архива, в исследуемом диапазоне концентраций гораздо ниже 0.3. Поэтому за нижний предел определения, в соответствии с рекомендациям Guide to Quality in Analytical Chemistry [70], принимали наименьшую концентрацию воды на градуировочном графике, равную 0.22 мас.%. Поскольку, как было установлено, линейность концентрационной зависимости Δf нарушается при содержаниях воды в α-Al_2O_3 выше 10 мас.%, именно эта концентрация была принята в качестве верхнего предела определения. Правильность результатов анализа α-Al_2O_3 проверялась сопоставлением результатов, полученных

Рис. 8.10. Концентрационная зависимость s_r при диэлькометрическом определении влажности α-Al_2O_3

Таблица 8.10. Сравнение результатов определения воды титрованием по К. Фишеру и СВЧ-диэлькометрическим методом в α-Al_2O_3, $P=0.95$, $f=n-1$

№ образца	Метод	Найдено, масс.%	n	s	Сравнение средних по критерию Пагуровой (ν)*
1	Диэлькометрия	2.300 ± 0.006	5	0.005 ($f=4$)	$2.229 < 2.775 = \nu$ ($\zeta = 0.005$; P; $f_1 = f_2 = 4$); различие незначимо
	Титрование по К. Фишеру	2.23 ± 0.06	5	0.07 ($f=38$)	
2	Диэлькометрия	4.391 ± 0.002	6	0.002 ($f=5$)	$1.003 < 2.571 = \nu$ ($\zeta = 0.0004$; P, $f_1 = f_2 = 5$); различие незначимо
	Титрование по К. Фишеру	4.35 ± 0.08	6	0.1 ($f=38$)	

с помощью указанного и титриметрического по К. Фишеру методов (табл. 8.10). Сравнение средних, характеризующихся значимо различающимися дисперсиями, как и в случае диэлькометрии на средних частотах, проводили, используя критерий Пагуровой. Из таблицы видно, что содержания воды, найденные при помощи обсуждаемых методов, различаются незначимо, что свидетельствует об отсутствии систематических погрешностей.

Таким образом, применение диэлькометрических способов (на средних и СВЧ частотах) определения влажности функциональных материалов с использованием специально разработанных диэлькометрических ячеек позволяет достичь высокой точности и экспрессности. Кроме того, использование резонаторного СВЧ диэлькометра позволяет избежать стадии экстракции воды из твердых проб перед их анализом.

8.2.2. Спектрофотометрия

Еще одним альтернативным способом определения воды является спектрофотометрия, отличающаяся большим числом публикаций. Как вариант спектрофотометрии часто используют явление сольватохромии, заключающееся в изменении спектра поглощения красителя при изменении сольватирующей способности раствори-

теля [8, 76]. Смещение полосы поглощения сольватохромного красителя служит мерой полярности растворителя, а следовательно, и содержания такого полярного компонента, как вода, в менее полярном растворителе. Описано определение воды с помощью 5-(4-диметиламинобензидилен)-роданина [77], с применением новых флуоресцентных индикаторов [78] 4-(9-акридинил)-*N*-метиланилин, 6-(9-акридинил)-1,2,2,3-тетраметил-2,3-дигидро-1*H*-перимидин, 6-(9-акридинил)-2-(3-бутенил)1,2,3-триметил-2,3-дигидро-1*H*-перимидин, с использованием галогенидов кобальта [1]. Для оперативного контроля влажности вполне пригодны тестовые методы, в которых, как и в фотометрических методах, используется свойство ряда химических соединений изменять свой цвет в зависимости от содержания в них воды [79].

Судя по публикациям, перспективным реагентом для разработки фотометрических методик акваметрии является хлораниловая кислота [80–82], отличающаяся доступностью, в случае необходимости простотой синтеза и очистки в лабораторных условиях, а также стабильностью ее растворов в органических растворителях. Так, китайские исследователи [80, 81] для определения концентрации воды (X) в органических растворителях использовали способ, основанный на измерении при постоянной длине волны (λ) оптической плотности (A) растворов хлораниловой кислоты, светопоглощение которой изменяется благодаря батохромному сдвигу полосы поглощения в присутствии воды (зависимость $A = f(X)$). Но, как оказалось, зависимость положения максимума светопоглощения λ_{max} от концентрации воды в спиртовых растворах хлораниловой кислоты в акваметрии ранее не использовалась.

Авторами [82] была исследована возможность использования зависимости $\lambda_{max} = f(X)$ для определения воды в функциональных материалах и проведено сравнение указанного приема с традиционной зависимостью $A = f(X)$. Из спектров поглощения этанольных растворов хлораниловой кислоты, показанных рис. 8.11, видно, что с увеличением концентрации воды происходит сдвиг λ_{max} в длинноволновую область (батохромный сдвиг). В цитируемой работе построены концентрационные зависимости оптической плотности растворов хлораниловой кислоты, содержащих воду, при фиксированной ($\lambda = 530$ нм) длине волны (рис. 8.12) и зависимости, построенные с использованием λ_{max} в качестве аналитического сиг-

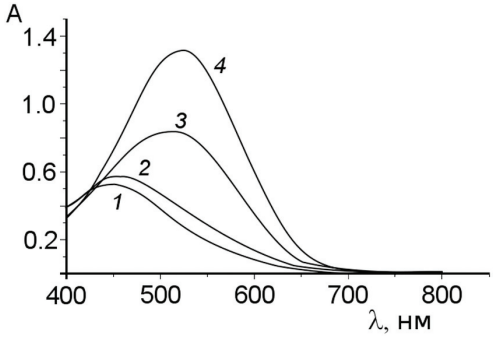

Рис. 8.11. Спектры поглощения растворов хлораниловой кислоты в этаноле с различными концентрациями воды (*1* – 5.5 мг/мл; *2* – 10.32 мг/мл; *3* – 35.45 мг/мл; 69.67 мг/мл)

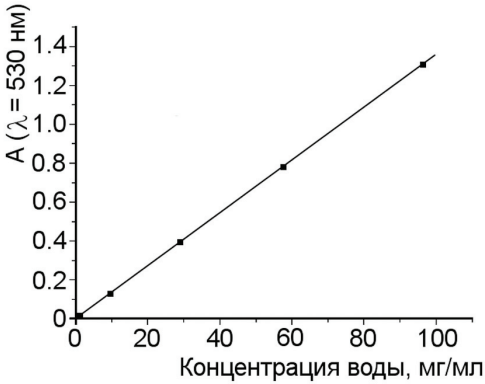

Рис. 8.12. Концентрационная зависимость оптической плотности метанольных растворов хлораниловой кислоты при $\lambda = 530$ нм; число степеней свободы $f = 9...11$

нала (рис. 8.13). Следует отметить, что в последнем случае свободные члены этих зависимостей, выраженных уравнениями (8.3–8.5), в случае метанола, этанола и изопропанола соответствуют значениям λ_{max} (нм) хлораниловой кислоты, в безводных спиртах:

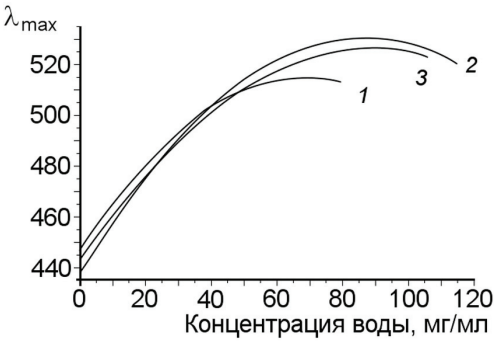

Рис. 8.13. Концентрационная зависимость положения максимума поглощения (λ_{max}) для спиртовых растворов хлораниловой кислоты: *1* – метанол, *2* – этанол, *3* – изопропанол; число степеней свободы $f = 7...12$

$$\lambda_{max} = 446 + 2.0 \cdot X - 0.014 \cdot X^2, \quad (8.3)$$

$$\lambda_{max} = 438 + 2.2 \cdot X - 0.012 \cdot X^2, \quad (8.4)$$

$$\lambda_{max} = 443 + 1.9 \cdot X - 0.011 \cdot X^2 \quad (8.5)$$

Видно, что относительные стандартные отклонения при использовании зависимости $\lambda_{max} = f(X)$ существенно ниже, чем при использования зависимости $A = f(X)$. Нижний предел определения воды в метаноле во втором случае соответствует $s_r = 0.3$ [43] и составляет 2.6 мг/мл, а в первом, по рекомендациям [70], он соответствует наименьшей концентрации на градуировочном графике и равен $5.1 \cdot 10^{-2}$ мг/мл. Для этанола и изопропанола нижний предел определения составляет, соответственно, 5.5 мг/мл и 0.8 мг/мл. При оценке верхних пределов ограничивались теми максимальными значениями λ_{max}, которые находятся на восходящей ветви параболы; они составляют 71.4, 91.7 и 86.4 мг/мл для метанола, этанола и изопропанола, соответственно. Следует отметить, что нижние и верхние пределы определения воды в спиртах с использованием зависимости $\lambda_{max} = f(X)$, далеки от реальных значений влажности этих растворителей, поэтому найденные границы не являются препятствием для аналитического применения указанного варианта анализа.

Отсутствие значимых систематических погрешностей в результатах определения влажности спиртов с помощью предлагаемых методик подтверждают данные табл. 8.11 и табл. 8.12.Сравнение

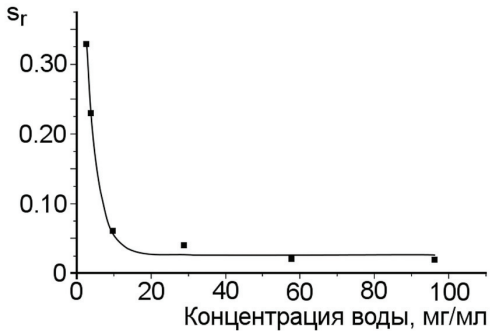

Рис. 8.14. Оценка s_r для методики определения концентрации воды в метаноле с использованием зависимости $A = f(X)$; число степеней свободы $f = 9...11$

Таблица 8.11. Сравнение результатов определения воды в спиртах спектрофотометрическим методом с использованием зависимости $\lambda_{max}=f(X)$ и титрованием по К. Фишеру, число опытов ($P=0.95$, $f=n-1$)

№	Образец	Метод	Найдено, мг/мл	s	Сравнение средних по критерию Пагуровой*
1	Метанол	Спектрофотометрия	2.231 ± 0.007	0.01	$1.276<1.819=\nu$ ($\zeta=0.045$; P; $f_1=f_2=9$) Различие незначимо
		Титрование по К. Фишеру	2.25 ± 0.03	0.05	
2	Этанол	Спектрофотометрия	58.80 ± 0.03	0.05	$0.860<1.833=\nu$ ($\zeta=0.0003$; P; $f_1=f_2=9$) Различие незначимо
		Титрование по К. Фишеру	58 ± 2	2.9	
3	Изопропанол	Спектрофотометрия	10.67 ± 0.03	0.04	$0.304<1.833=\nu$ ($\zeta=0.0016$; P; $f_1=f_2=9$) Различие незначимо
		Титрование по К. Фишеру	10.7 ± 0.2	0.3	

*Сравнение дисперсий по F-критерию
образец №1: $21>2.13=F$ ($\overline{P}=0{,}95$; $f_1=9$, $f_2=38$); различие значимо
образец №2: $3823>1.95=F$ ($\overline{P}=0{,}95$; $f_1=9$, $f_2=102$); различие значимо
образец №3: $61>2.13=F$ ($\overline{P}=0.95$; $f_1=9$, $f_2=42$); различие значимо

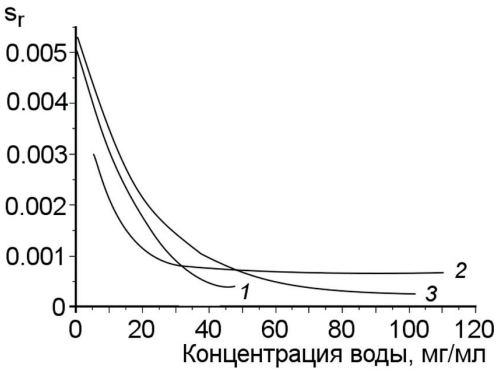

Рис. 8.15. Оценки s_r для методик определения влажности метанола (а), этанола (б), изопропанола с использованием зависимости $\lambda_{max}=f(X)$; число степеней свободы $f=9...11$

Таблица 8.12. Сравнение результатов определения воды в метаноле двумя спектрофотометрическими методами ($P=0.95$, $f=n-1$)

№	Метод, основанный на функции	Найдено, мг/мл		s	Сравнение средних по критерию Пагуровой*
1	$\lambda_{max}=f(X)$	9.58 ± 0.05	4	0.03	$0.069<2.351=\nu$ ($\zeta=0.003$; P; $f_1=f_2=3$) Различие незначимо
	$A=f(X)$	9.6 ± 0.9	4	0.58	
2	$\lambda_{max}=f(X)$	28.85 ± 0.05	4	0.03	$0.087<2.353=\nu$ ($\zeta=0.0007$; P; $f_1=f_2=3$) Различие незначимо
	$A=f(X)$	29 ± 2	4	1.15	

*Сравнение дисперсий по F-критерию
образец №1: $374>9.28=F$ (P; $f_1=f_2=3$); различие значимо
образец №2: $1469>9.28=F$ (P; $f_1=f_2=3$); различие значимо

средних проводили с помощью критерия Пагуровой, применяемого в случае значимого (по F-критерию) различия дисперсий сопоставляемых величин.

Следует заметить, что на изменения в спектрах поглощения, связанные с сольватохромией, могут накладываться дополнительные эффекты (например, сдвиг таутомерных равновесий или образование солей [67]), поэтому четкая корреляция между зависимостью $\lambda_{max}=f(X)$ и полярностью растворителей отсутствует.

Таким образом, применение ранее неиспользовавшейся в акваметрии концентрационной зависимости положения максимума светопоглощения хлораниловой кислоты позволяет более чем на порядок снизить погрешность анализа по сравнению с известным способом, в котором используется концентрационная зависимость светопоглощения при фиксированной длине волны. В целом, спектрофотометрические методы определения воды, основанные на явлении сольватохромии, характеризуются высокой чувствительностью, экспрессностью, специфичностью, простотой выполнения анализа и составляют достойную конкуренцию титрованию по методу К. Фишера.

8.3. Акваметрия в материаловедении

Важную информацию о наличии и содержании различных форм существования элементов в веществе дают методы аналитической

химии, объединяемые условным термином “вещественный анализ”, задачей которого является определение присутствующих в веществе химических соединений и валентных форм элементов, независимо от их распределения между фазами [13, 83]. Результаты акваметрии, которую тоже можно отнести к вещественному анализу, не только пополняют информацию о составе, но и характеризуют в ряде случаев определенные свойства изучаемых материалов. Поэтому акваметрию можно рассматривать как инструмент для решения ряда материаловедческих задач, в частности, при исследованиях физико-химических свойств функциональных материалов. Однако сведения о применении данных акваметрии для решения таких задач носят эпизодический характер. Так, работы [84–87] посвящены изучению механизма дифференциации вещества астеносферы и литосферы Земли, исследователи [88] на основании результатов определения влажности образцов MgO, Al_2O_3, TiO_2, SnO_2 и SiO_2 выявили зависимость энергетических свойств поверхности минеральных оксидов от степени их гидратации, привлечение данных акваметрии помогло выяснить условия получения гидрофильных полимерных материалов для создания новых типов протонных проводников [89], автором [32] показано, что по данным прямого титрования и титрования после пиролиза можно сделать выводы о типе связи воды в неизвестном веществе, результаты акваметрии оказались полезными при решении задачи повышения оптической однородности и структурного совершенства функциональных материалов, использующихся в нелинейной оптике.

В НТК “Институт монокристаллов” авторами [44, 45, 47] при помощи акваметрии были выявлены причины ухудшения некоторых физических и эксплуатационных свойств ряда функциональных материалов. В частности, при исследовании α-оксида алюминия, являющегося сырьем для выращивания искусственных корундов, выяснилось [44], что адсорбированные этим оксидом пары воды вместе с атмосферными газами являются источником возникновения дефектов в получаемых монокристаллах. В этой работе с помощью данных термогравиметрии было установлено, что при нагревании порошков α-оксида алюминия потеря массы существенно превышает найденные по методу К. Фишера содержания воды. Результаты масс-спектрометрического анализа показали, что при повышении температуры в вакууме наблюдается постоянное газовыделение

из образца Al_2O_3 (причем наиболее интенсивное – в температурном диапазоне от 25 до 200°С); выяснилось, что при дальнейшем нагревании до 700°С в газовой фазе кроме воды присутствуют следующие соединения (±0.02 мас.%): CO_2 – 0.93, CO – 0.32, O_2 – 0.03. Оказалось, что сумма содержаний указанных газообразных продуктов и воды, найденной по методу К. Фишера, составила 3.43 мас.%, что хорошо согласуется с установленной при термогравиметрическом исследовании потерей массы, равной 3.4 мас.%. Вероятно, диоксид углерода, использующийся в технологии получения оксида алюминия, частично в нем остается, а оксид углерода образуется в процессе термической диссоциации диоксида. По-видимому, этим можно объяснить появление в монокристаллах дефектов в виде газовых пузырей [90]. Поэтому во избежание появления таких дефектов рекомендуется производить дегазацию сырья путем его нагревания в вакууме вместо обычно применяемой предварительной термообработки при атмосферном давлении.

Важным эксплуатационным свойством оптических функциональных материалов, в частности, SiO_2-матриц (ксерогелей), является их способность сохранять прозрачность в течение длительного времени. Однако выяснилось [47], что при хранении нелегированных SiO_2-матриц на воздухе они мутнеют. Из рис. 8.16 видно, что указанная матрица представляет собой высокопористый материал, в поры которого могут попадать молекулы воды из атмосферы. Показано, что обработка матриц лаком “Цапон” позволяет предотвратить этот процесс и тем самым существенно продлить срок эксплуатации. В табл. 8.13 представлены результаты исследования водопоглощающих свойств SiO_2-матриц, сохраняемых в разных условиях. Видно, что лак “Цапон” хорошо защищает матрицу от увлажнения как при

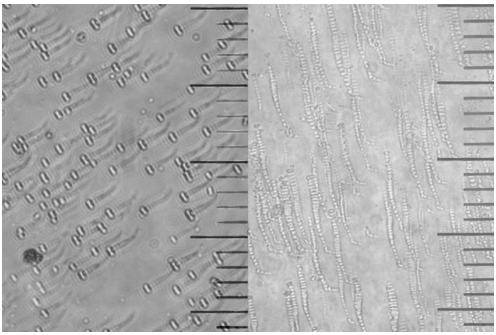

Рис. 8.16. Микрофотография SiO_2-матрицы, снятая в двух плоскостях в проходящем свете (цена деления специальной линейки соответствует 0.01 мм)

Таблица 8.13. Результаты определения воды в образцах SiO_2-матриц титриметрическим методом по К. Фишеру

Образец	Время хранения, сутки	Найдено воды, мас.%
Сырая матрица	1	$20.5 \pm 0{,}1$
Отожженная матрица	30	1.42 ± 0.02
	90	12.7 ± 0.2
Отожженная матрица, покрытая лаком “Цапон”	30	1.2 ± 0.1
	90	5.4 ± 0.3
Отожженная матрица после хранения в воде	1	13.4 ± 0.7
Отожженная и покрытая лаком матрица, после хранения в воде	1	10.8 ± 0.5

хранении на воздухе, так и при ее погружении в воду. Кроме того, показано, что введение в SiO_2-матрицу наночастиц оксида титана, необходимое для получения высокотехнологичного люминесцентного материала, также позволяет существенно снизить его водопоглощение. С помощью акваметрии удалось выяснить локализацию наночастиц, которые, располагаясь преимущественно на разделе фаз твердое тело–воздух, аналогично лаку “Цапон”, блокируют поры равномерно по всему объему.

Светопропускание меламиноформальдегидных (МФ) полимеров может ухудшаться из-за микрогетерогенностей в виде свильностей, возникающих в полимерах из-за присутствующей в них свободной воды, которая является побочным продуктом поликонденсационного синтеза. (По значению величины коэффициента светопропускания МФ полимеры, полученные поликонденсационным синтезом, несколько уступают образцам, полученным по способу полимеризации [91, 92]). Оказалось, что удаление этой воды с помощью обычно применяемого в таких случаях отжига не приводит к полному обезвоживанию МФ полимера [93].

Выяснилось, что эффективным приемом устранения свободной воды из МФ полимеров является ее связывание при помощи доступного и способного неограниченно смешиваться с водой диметилсульфоксида (ДМСО) – протоно-акцепторного раствори-

Таблица 8.14. Результаты определения содержания воды в компонентах реакционной системы при отверждении МФ полимеров

Образец	Вода, мас.%					Расчетное количество воды в МФ полимере, мас.%	Вода, найденная в МФ полимере по методу К. Фишера, мас.%
	Испарившаяся из олигомера	Выделяющаяся в виде поверхностной влаги	Найденная в полимере до отжига по методу К. Фишера	Удаленная при отжиге полимера	Введенная с ДМСО		
МФ полимер	3.1 ± 0.1	0.19 ± 0.04	8.9 ± 0.8	4.2 ± 0.1	0	5 ± 1	4.6 ± 0.3
МФ полимер с ДМСО (1 : 2)	2.2 ± 0.2	0	не определялась	4.0 ± 0.1	0.026 ± 0.002	6 ± 1	4.9 ± 0.5
МФ полимер с ДМСО (1:1)	2.1 ± 0.1	0	не определялась	3.9 ± 0.2	0.049 ± 0.005	7 ± 1	3.3 ± 0.3
МФ полимер с ДМСО (1.5 : 1)	2.3 ± 0.1	0	не определялась	4.4 ± 0.1	0.069 ± 0.006	6 ± 1	5.9 ± 0.5

теля, образующего ассоциаты с молекулами воды [94]. Результаты определения влажности компонентов указанной реакционной системы, полученные в работе [45], приведены в табл. 8.14. Общее содержание воды, оставшейся в МФ полимерах после отверждения, рассчитывали как сумму содержаний воды, находившейся в МФ олигомере и воды, привнесенной с ДМСО, за вычетом воды, удаленной из реакционной массы на стадиях отверждения МФ олигомера и отжига МФ полимера (колонка 7, табл. 8.14). Как видно из таблицы, в МФ полимерах, модифицированных ДМСО, количество воды, найденное титрованием по методу К. Фишера, меньше действительного ее содержания. Это может быть объяснено связыванием ДМСО части свободной воды. Следует заметить, что для систем на основе высокостабильных клеев и поливинилового спирта ДМСО только в строго определенных соотношениях с водой образует донорно-акцепторный комплекс, выступающий в роли акцептора при связывании водорода [95–97].

Механизм взаимодействия ДМСО с водой в разных их соотношениях исследовался с помощью дериватографических и ИК спектроскопических (1000–4000 см$^{-1}$) исследований. Показано, что при нагреве МФ полимеров сначала испаряется вода (29.9–109.9°С), а затем происходит доотверждение МФ полимеров (149.9–249.9°С); в случае МФ полимера с ДМСО в соотношении, равном 1 : 1, содержание свободной и связанной воды в полимере практически одинаково.

С помощью данных акваметрии установлена четкая корреляция между количеством свободной воды и свойствами МФ полимеров. Из табл. 8.15 видно, что МФ полимеры, полученные с участием ДМСО в соотношении 1 : 1, характеризуются улучшенными физическими и физико-механическими свойствами. Так, например, от содержания свободной воды зависят: значения коэффициентов пропускания полимеров, связанные с наличием нежелательных центов рассеивания; объемная длина затухания, влияющая на световой выход; степень усадки полимеров, которая является источником внутренних и остаточных напряжений, и др.

Таким образом, видно, что использование результатов акваметрии, действительно, позволяет решать материаловедческие задачи. Так, на основании данных акваметрии α-оксида алюминия выявлены причины появления дефектов в монокристаллах, выращенных

Таблица 8.15. Основные характеристики модифицированных МФ полимеров после стадии отверждения

Образец	Коэффициент светопропускания, %	Объемная длина затухания, см	Усадка, %	Удельная плотность, г/см^3	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м^2
МФ полимер	89	25	0.2	1.43	50	4.7
МФ полимер с ДМСО (1:2)	90	30	0.02	1.38	60	4
МФ полимер с ДМСО (1:1)	95	60	0.015	1.40	135	7
МФ полимер с ДМСО (1.5:1)	92	36	0.01	1.50	65	6

из этого сырья, и предложены рекомендации по их устранению. Установлено, что введение наночастиц оксида титана в SiO_2-матрицу позволяет не только получить высокотехнологичные люминесцентные материалы, но и существенно снизить их водопоглощение, и это способствует увеличению сроков эксплуатации таких матриц. Найдена четкая корреляция между содержанием свободной воды в МФ полимерах и их оптическими и реологическими свойствами, что позволяет прогнозировать свойства указанных полимеров.

Литература

1. Citterio Daniel, Minamihashi Katsuya, Kuniyoshi Yuka et al. // Anal. Chem. – 2001. – **73**, No 21. – P. 5339.
2. Monika Gąsiorowska, Jacek A.Soroka, Marta J.Sawicka, Elwira K.Wróblewska // Talanta. – 2009. – **78.** – P. 49.
3. Alessandra Borin, Ronei J.Poppi // Vibrational Spectroscopy. – 2005. – **37.** – P. 27.
4. Sam A.Margolis, Tristan Mele // Anal. Chem. – 2001. – **73**, No 20. – P. 4787.
5. William Larsson, Jocelyn Jalbert, Roland Gilbert, Anders Cedergren // Anal. Chem. – 2003. – **75.** – P. 1227.
6. Silvera Scaccia // Talanta. – 2005. – **67**, No 4. – P. 678.
7. William Larsson, Jan-Christoph Panitz Anders Cedergren // Talanta. – 2006. – **69.** – P. 276.
8. Ничуговский Г.Ф. Определение влажности химических веществ. – Ленинград: Химия, 1977. – 200 с.
9. Кукушкин Ю.Н. // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – **7**, № 6. – С. 26.
10. Ward H.W., Frank E. Sistare // Anal. Chim. Acta. – 2007. – **595**, No 1–2. – P.319.
11. Si Chao-yong, Wu Su-Fang, Xu Hai-dan, Lü Xiu-yang // J. Chem. Eng. Chin. Univ. – 2005. – **19**, No 2. – P. 143 (РЖХ, 06.01-19Г.300).
12. Patrick John Morrissey. Moisture membrane measurement. Заявка №2365964 Великобритании. Заявитель Regenesys Technologies Limited. Опубл. 27.02.2002. 18 с.
13. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. – Харьков: Институт монокристаллов, 2005. – 305 с.

14. Митчелл Дж., Смит Д. Акваметрия. – Москва: Химия, 1980. – 600 с.

15. Бланк Т.А., Эксперiандова Л.П. // Вестник Харьковского университета. Сер. Химия. – 2008. – Вып. 16 (39), № 820. – С. 27.

16. Peter Bruttel, Regina Schlnic. Water Determination by Karl Fischer Titration. – Herisau (Switzerland): Switzerland by Metrohm Ltd., 2003. – 80 p.

17. William Larsson, Anders Cedergren // Talanta. – 2005. – **65**, No 5. – P. 1349.

18. Anders Cedergren, Ulrika Nordmark // Anal.Chem. – 2000. – **72**, No 14. – P. 3392.

19. Ulrika Nordmark, Anders Cedergren // Fresenius' J. Anal. Chem. –2000. – **367**, No 6. – P. 519.

20. Anders Cedergren, Svante Jonsson // Anal. Chem. – 2001. – **73**, No 22. – P. 5611.

21. Farazmand M., Miran Beigi A.A., Torkestani K., Karimi Zand E. // Anal. Lett. – 2003. – V.36, No 5. – P. 933.

22. Pang Pengfei, Guo Zongduan, Cai Qingyun // Talanta. – 2005. – **65**, No 5. – P. 1343.

23. Манжелий Л.С., Бланк А.Б., Булгакова А.М. и др. // Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. – Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1971. – Ч. 2. – С. 120.

24. Артеменко А.И., Малеванный В.А., Тикунова И.В. Справочное руководство по химии. – Москва: Высшая школа, 1990. – 303 с.

25. Справочник химика. – Ленинград: Химия, 1971. – **1.** – 1072 с.

26. Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Дж. Объёмный анализ. – Москва: Госхимиздат, 1961. – **3.** – 840 с.; Kolthoff I.M., Belcher R., Stenger V.A., Matsuyama G. Volumetric analysis. – New York. – 1957. – **3.**

27. Бланк Т.А., Эксперiандова Л.П., Острась К.С. // Журн. аналит. химии. – 2007. – **62**, №2. – С. 213.

28. Eberius E., Kovalski W. // Z. Analyt. Chem. – 1956. – Bd. 150. – S. 13.

29. Bonauguri E., Seniga G. // Z. Analyt. Chem. – 1955. – Bd. 144. – S. 161.

30. Fischer E. // Angew. Chem. – 1952. – Bd. 64. – S. 592.

31. Marta E.Themudo, Aquiles A.Barros, Margarida Bastos // Port. Electrochim. Acta. – 2001. – **19**, No 3–4. – P. 301.

32. Dirk Christian Hinz // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2007. – **43**, No 2. – P. 779.

33. Sam A. Margolis, Jacob B. Angelo // Analyt. and Bioanalyt. Chemistry. – 2002. – **374**, No 3. – P. 505.

34. Dantan N., Frenzel W., Küppers S. // Talanta. – 2000. – **52**, No 1. – P. 101.

35. Volumetrische Karl-Fisher-Titration besser als je zuvor // Galvanotechnic. – 2000. – **91**, No 8. – P. 2326.

36. 758 KFD Titrino – “live” Karl Fisher // Int. Labmate. – 2004. – **29**, No 2. – P. 7.

37. Xavier M., Nair P.R., Aggarwal S.K. // BARC. [Rept]. – 2000. – No P/003. – P. 158.

38. Ulrika Nordmark, Magnus Rosvall, Anders Cedergren // Fresenius’ J. Anal. Chem. – 2000. – **368.**

39. Water determination ring down to trace levels // Int. Labmate. – 2002. – **27**, No 2. – P. 10.

40. Feuchtebestimmung in Isolierolen // CITplus. – 2003. – **6**, No 5. – P. 44.

41. Sam A.Margolis, Kevin Vaishnav, John R. Seiber // Anal. and Bioanal. Chem. – 2004. – **380**, No 3. – P. 556.

42. Артамонов С.Н., Гордик Н.М., Макарова Е.Н // 7-я конференция “Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004”. Тезисы докладов. – Новосибирск: СО РАН, 2004. – **2.** – С. 294.

43. Эксперианд ова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А. // Ж. аналит. химии. – 2010. – **65**, №3. – С. 223.

44. Blank T.A., Experiandova L.P., Gorodilova L.I. et al. // Functional materials. – 2005. – **12**, No 3. – P. 600.

45. Lebedev V.V., Blank T.A., Avramenko V.L. et al. // Functional materials. – 2009. – **16**, No 3. – P. 351.

46. Авраменко В.Л., Лебедєв В.В., Сенчишин В.Г., Тицька В.Д. // Хімічна промисловість України. – Київ: ВАТ"Укрхімпроект", 2006. – №4. – С. 5.

47. Blank T.A., Ganina I.I., Malyukin Yu.V., Eksperiandova L.P. // Functional materials. – 2009. – **16**, No 4. – P. 517.

48. Hu L., Jiang Zh. // Optics Communications. – 1998. – No 148. – P. 275.

49. Бланк Т.А., Эксперианд ова Л.П. // Заводск. лабор. – 2009. – **75**, №10. – С. 20.

50. Хмельницкий Ю.Л., Доладугин А.И., Гусева А.В. // Заводск. лабор. – **11**, №6. – С. 534.

51. Дерффель К. Статистика в аналитической химии / Пер. с нем. ред. Ю.П. Адлера. – Москва: Мир, 1994. – 268 с.

52. http://www.sigmaaldrich.com/catalog.

53. Другов Ю.С. // Журн. аналит. химии. – 1992. – **47**, №2. – С. 246.

54. Barbour F.A. Indirect Gas Chronlatographic Measurement of Water for Process Stream / Topical Report of Work Performed under Contract, No: DE-FC21-86MC 11076 for U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy Morgantown Energy Technology Center Morgantown by University of Wyoming Western Research Institute Laramie. – Wyoming, West Virginia. – 1993. – 36 p.

55. Зінченко О.А. Застосування газової хроматографії в контролі якості лікарських засобів / Дис. … канд. фарм. наук. – Харків. –2006. – 169 с.

56. Dennis R.Ger, James McCurry, Russell Kinghorn // Materials of The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry: PITTCON-2000. Book Abstr. – New Orleans. – 2000. – P. 1609P; РЖХ, 02.20-19Г.242.

57. Gu Run-nan, Qin Wei-min, Xiao Ge. J. // Donghua Uni. – 2003. – **20**, No 1. – P. 77; РЖХ, 03.20-19Г.212.

58. Сериков Ю.А., Волкова Г.Г., Сумзина М.С. // Заводск. лабор. –2004. – **70**, №4. – С. 16.

59. Березкин В.Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. – Москва: Наука, 1966. – 184 с.

60. Макаровская Я.Н., Федоров А.И., Бланк Т.А., Аверин В.А., Эксперiандова Л.П. // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – **1**, №2. – С. 141.

61. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. – Москва: Мир, 1970. – 277 с.

62. Державна фармакопея України. – Харків: Науково-експертний фармакрпейний центр РІРЕГ. – 2001. – 556 с.

63. Крылов В.А. // Журн. аналит. химии. – 2002. – **57**, №1. –С. 790.

64. Бланк Т.А. Акваметрія полупродуктів та сировини для оптичних функціональних матеріалів / Автореферат дис. … канд. хім. наук. – Одеса: Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України. – 2010. – 18 с.

65. Фрелих Г. Теория диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери. – Москва: Изд-во иностранной литературы, 1960. – 251 с.

66. Берлинер М.А. Измерения влажности. – Москва: Энергия, 1973. – 400 с.

67. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. – Москва: Изд-во “Советская энциклопедия”, 1983. – 928 с.

68. Бланк Т.А., Эксперiандова Л.П., Сидлецкий О.Ц. и др. // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – **2**, №2. – С. 156.

69. Blank T.A., Eksperiandova L.P., Sidletsky O.Ts., Lisetsky L.N. // Functional material. – 2008. – **5**, No 2. – P. 301.

70. Guide to Quality in Analytical Chemistry. CITAC / EURACHEM GUIDE. – 2002. – 57 c.

71. Николов О.Т., Жилякова Т.А. // Журн. физич. химии. – 1991. – **65**, №5. – С. 1312.

72. Исматуллаев П.Р., Тургунбаев Ф. // Приборы и системы: управл., контроль, диагност. – 2000. – №6. – С. 63.

73. Суслин М.А. СВЧ-способ определения растворенной и осажденной влаги в жидких углеводородах / Патент России №2301418. Опубл. 20.06.2007.

74. Klaus Kupfer. Electromagnetic Aquametry: Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances. Springer. – 2005. – 529 pp.

75. Бланк Т.А., Экспериандова Л.П., Николов О.Т., Горобченко О.А. // Заводск. лабор. – 2009. – **75**, № 4. – С. 37.

76. Бахшиев Н.Г., Либов В.С., Мазуренко Ю.Т., Амеличев В.А., Сайдов Г.В., Городыский В.А. Сольватохромия: Пробл. и методы. – Л.: Изд-во ЛГУ. – 1989. – 318 с.

77. Shen Shuang-long, Li Yan, Chen Xiao-ni, Jin Yong-sheng // Fenxi ceshi xuebao = J. Instrum. Anal. – 2006. – **25**, No 2. – P. 117 (кит.); РЖХ, 07.08-19Г.271.

78. Фалендыш Е.Р., Драпайло О.М. // Укр. хим. журн. – 2002. – **68**, №3. – С. 26.

79. Третьяков А.В., Амелин В.Г. // 18 Менделеевкий съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. – Москва: Граница, 2007. – **1.** – С. 464.

80. Li Gui-zhi, Young-ming // Guangpuxue yu guangpu fenxi = Spectrosc. and Spectral Anal. – 2004. – **24**, No 1. – P. 122 (кит.); РЖХ, 05.05-19Г.183.

81. Feng Lin Zhao, Xi Lan Feng, Xue Jing Liu et al. // Chinese Chemical Letters. – 2005. – **16**, No 7. – P. 931.

82. Бланк Т.А., Экспериандова Л.П., Острась К.С. // Журн. хим. и хим. технологии. – 2006. – №6. – С. 9.

83. Золотов Ю.А. О химическом анализе и о том, что вокруг него. – Москва: Наука, 2004. – 477 с.

84. Aliouka Chabiron, Jacques Pironon, Dominique Massare // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2004. – **146**, No 4. P. 485.

85. Rainer Thomas, Kamenetsky V.S., Davidson P. // American Mineralogist. – 2006. – **91.** – P. 467.

86. Sylvia-Monique Thomas, Rainer Thomas, Paul David Son et al. // American Mineralogist. – 2008. – **93.** – P. 1550.

87. Bureau H., Trocellier P., Shaw C. et. al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B. – 2003. – **210.** – P. 449.

88. Chenhang Sun, John C. Berg // Journal of Chromatography A. – 2002. – **969.** – P. 59.

89. Ostrovskii D., Paronen M., Sundholm F., Torell L.M. // Solid State Ionics. – 1999. – **116**, No 3 – P. 301.

90. Добровинская Е.П., Литвинов Л.А., Пищик В.В. // Монокристаллы корунда. – Киев: Наукова думка, 1994. – 255 с.

91. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. – Москва: Химия, 1979. – 264 с.

92. Лебедєв В.В., Авраменко В.Л., Тицька В.Д., Сулига К. // III Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”. Тези доповідей. – Донецьк. – 2009. – С. 153.

93. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. – С.-Петербург: Профессия, 2004. – 460 с.

94. Авраменко В.Л., Лебедєв В.В., Сенчишин В.Г. // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2005. – №25. – С. 3.

95. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях (по инфракрасным спектрам поглощения). – Москва: Наука, 1972. – 175 с.

96. Мішуров Д.О., Авраменко В.Л. // Полімерний журнал. – 2007. – **29**, №2. – С. 119.

97. Мишуров Д.А., Авраменко В.Л. // Пластические массы. – 2008. – №5. – С. 11.

Глава 9
Основные приемы статистической обработки результатов

Зачем нужна статистическая обработка результатов анализа?

Как показывает практика, и как видно из предыдущих разделов, результаты экспериментов следует приводить с указанием погрешностей, с которыми они получены, и без которых анализ не представляет большой ценности. Так, например, при проведении одного-единственного определения нет уверенности, что результат окажется правильным (погрешность очень велика). При двух параллельных (в случае их ощутимого различия) возникает сомнение, какой из двух результатов отвечает действительности (погрешность остается достаточно большой). И только в случае привлечения третьего параллельного, который подтвердит результат одного из двух предыдущих измерений, значение погрешности становится приемлемым.

Вывод о работоспособности аналитической методики делают после рассмотрения ее метрологических характеристик, которые специально оценивают из большой выборки. Достоверность результатов анализа, полученных при помощи такой методики из малого числа параллельных определений, оценивают сопоставлением погрешности конкретного анализа с заранее установленной погрешностью, предусмотренной данной методикой. Обычно для этой цели используют следующую схему. При разработке методики для оценки ее метрологических характеристик сначала получают средние значения результатов измерений искомой величины для каждой выборки, затем с помощью подходящего критерия сравнивают случайные погрешности, которыми отягощены средние. После этого, в случае их незначимого различия, приступают к сравнению этих средних с их истинными значениями для выявления систематических погрешностей. Значимость последних оценивают на фоне най-

денных случайных погрешностей; обнаруженные систематические погрешности обязательно исключают или в дальнейшем учитывают. Следует подчеркнуть, что перечисленные действия правомочны, если распределение результатов анализа (или их логарифмов) аппроксимируется нормальным законом, который при аналитическом контроле различных объектов выполняется в большинстве случаев [1]. И, наконец, отталкиваясь от установленного уровня погрешностей, оценивают предел определения (или обнаружения) разрабатываемой методики. При реализации описанной схемы результат анализа, полученный по данной методике, представляют в виде среднего значения искомой величины с указанием полуширины ее доверительного интервала (при заданной доверительной вероятности). Ниже вкратце будут рассмотрены известные способы статистической обработки, которые наиболее часто применяются в аналитической химии [2–4].

9.1. Оценка случайных погрешностей. Доверительный интервал

Различие результатов параллельных определений (их дисперсия) вызвано неизбежным наличием случайных погрешностей. Если получаемые результаты распределены нормально, как это бывает в подавляющем большинстве случаев, то для выборки объемом n (число параллельных определений), дисперсия (s^2) оценивается по формуле [2]:

$$s^2 = \sum\left(\overline{X} - X_i\right)^2 \Big/ n - 1\,, \qquad (9.1)$$

где $\overline{X}$ – арифметическое среднее определяемой величины, X_i – результат единичного (параллельного) определения.

В случае оценки разброса результатов анализа, выполненных одним оператором, в одной лаборатории, в течение малого промежутка времени, такая дисперсия называется дисперсией сходимости, в случае выполнения анализа в одной лаборатории в разное время и разными операторами – дисперсией внутрилабораторной воспроизводимости, а при выполнении анализа в разных лабораториях – дисперсией межлабораторной воспроизводимости. Для более наглядного представления уровня случайных погрешнос-

тей на практике удобнее вместо дисперсии пользоваться абсолютным s (9.2) или относительным s_r (9.3) стандартным отклонением (средней квадратичной ошибкой).

$$s = \sqrt{\frac{\sum\left(\overline{X} - X_i\right)^2}{n-1}} \tag{9.2}$$

$$s_r = \frac{s}{\overline{X}} \tag{9.3}$$

Если для такой оценки привлекалась выборка, ограниченная небольшим числом измерений ($n < 20$), это стандартное отклонение называется выборочным. При $n \to \infty$ стандартное отклонение превращается в стандартное отклонение генеральной совокупности (σ), (на практике при $n > 20$ выборочное стандартное отклонение приближается к стандартному отклонению генеральной совокупности). Но иногда, например, в случае небольшой выборки (для $n < 10$), бывает достаточно грубой оценки случайной погрешности. Тогда стандартное отклонение вычисляют по формуле (9.4), используя размах варьирования $R = X_{\max} - X_{\min}$ (числовые значения параметра $d(n)$ находят из таблиц [2] для соответствующего числа параллельных определений или проб). Поскольку иногда в представляемых некоторыми авторами результатах можно увидеть некорректную запись оценки стандартного отклонения (со знаком $\pm$), полезно подчеркнуть, что ни стандартное отклонение, ни дисперсия не имеют знака, поскольку последние представляют собой меру рассеяния результатов, а не их отклонение от среднего.

$$s \approx \frac{R}{d(n)} \tag{9.4}$$

Следует особо отметить способ оценки случайной погрешности путем статистической обработки аналитического архива (результатов многократного анализа проб с различным содержанием аналита) за длительный промежуток времени [1–3]. Этот способ хорошо себя зарекомендовал в случае, когда на практике нет возможности

поставить специальную серию опытов, состоящую из многократного повторения анализа одной и той же пробы или если в процессе эксперимента стало понятно, что результаты опытов, проведенных в разных условиях, мало отличаются друг от друга и их можно объединить. Именно такой прием был использован авторами [5] при оценке метрологических характеристик некоторых методик определения воды в функциональных материалах (раздел 8). Если при анализе m проб выполняется по n параллельных определений, то поступают следующим образом. Сначала аналитические данные объединяются в i групп с близкими значениями концентраций и незначимо различающимися дисперсиям внутри групп. А затем из частных дисперсий s_i^2, оцененных из параллельных внутри каждой группы, по формуле (9.5) вычисляют средневзвешенную дисперсию. Полученные при обработке архива значения выборочных дисперсий являются лучшими оценками соответствующих генеральных дисперсий, чем дисперсии, полученные из выборок малого объема [6].

$$s^2 = \frac{\sum_{i-1}^{m}(n_i - 1)s_i^2}{\sum_{i-1}^{m} n_i - m} \tag{9.5}$$

где s_i^2 и n_i – дисперсия и число опытов в i-той выборке.

Зная стандартное отклонение результата измерения, по уравнению (9.6) рассчитывают полуширину доверительного интервала.

$$\Delta X = \pm t(P,f)\frac{s}{\sqrt{n}}, \tag{9.6}$$

где s – стандартное отклонение, полученное из большого числа опытов и характеризующее случайную погрешность методики в целом; $t(P,f)$ – квантиль распределения Стьюдента при заданной двусторонней доверительной вероятности (P) и числа степеней свободы $f = n-1$, для которого рассчитывали s; n – число параллельных определений при выполнении анализа по данной методике.

Как видно из уравнения (9.6), доверительный интервал в значительной степени зависит от числа параллельных определений. На рис. 9.1 [2] показано, что наибольшее значение доверительный интервал имеет при проведении 2-х параллельных, при 3-х точность, вернее, прецизионность анализа резко увеличивается, а при дальнейшем увеличении числа параллельных существенно не изменяется. Поэтому четыре и более параллельных проводят только в особых случаях. Важно подчеркнуть, что для получения наиболее точного результата при расчете его доверительного интервала оценку стандартного отклонения производят заранее из большого числа опытов, поставленных специально, или из данных аналитического архива. Гораздо менее точными получаются результаты при оценке стандартного отклонения из числа опытов, соответствующих числу параллельных определений ($n = 2-5$), проводимых при анализе, для которых и рассчитывается доверительный интервал; в этом случае большей мощностью по сравнению с классическим (9.2) обладает способ расчета s по размаху варьирования (9.4). Крайне редко оценивают доверительный интервал для отдельного значения (т. е. при $n = 1$).

Результат анализа приводится вместе с полушириной его доверительного интервала $\pm \Delta X$. При этом обязательно нужно помнить, что при расчете доверительного интервала числитель должен содержать специально полученное из большой выборки значение

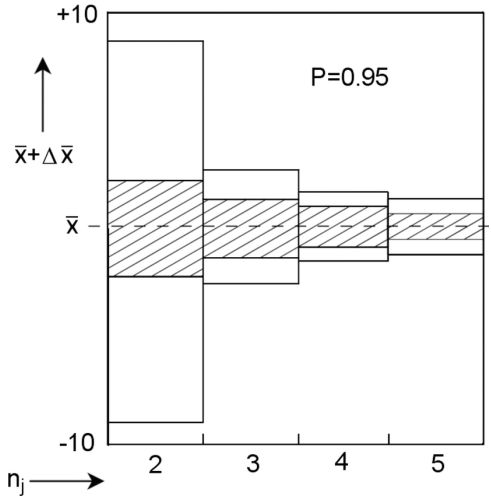

Рис. 9.1. Зависимость ширины доверительного интервала от числа параллельных определений (n_j) для m проб в случае, если $s = 1$ (поле со штриховкой соответствует $m = 5$, без штриховки – $m = 1$)

стандартного отклонения и коэффициент Стьюдента для этой же выборки, а в знаменателе указывается число параллельных определений, предусмотренных методикой для проведения анализа.

Для сравнения дисперсий, в зависимости от их числа и степени различия, применяют несколько критериев [2, 3]. Наибольшее распространение для оценки незначимости различий выборочных дисперсий получил **критерий Фишера** (F-критерий) (9.7). Этот критерий применяется при сравнении 2-х дисперсий, оцененных из выборок с разным числом степеней свободы $f = n - 1$. Проверяемую гипотезу однородности дисперсий ($\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$) принимают, если найденное отношение дисперсий $F = s_2^2 / s_1^2$ меньше табличного, которое, важно подчеркнуть, должно соответствовать односторонней доверительной вероятности $\overline{P}$.

$$\frac{s_2^2}{s_1^2} < F\left(\overline{P}, f_2, f_1\right), \tag{9.7}$$

где s_1^2 и s_2^2 – соответственно меньшая и большая выборочная дисперсия, f_1 и f_2 – соответствующие им значения степеней свободы, $\overline{P}$ – односторонняя доверительная вероятность

Критерий Кохрена, являющийся частным случаем довольно сложного критерия Бартлета, предназначен для сравнения нескольких (k) дисперсий с одинаковым числом степеней свободы, и он основан на законе распределения отношения максимальной дисперсии к сумме всех дисперсий (9.8). Если найденное значение отношения окажется меньше табличного [3] ($G_{\max}$), то гипотеза об однородности сравниваемых дисперсий принимается.

$$\frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^{k} s_i^2} < G_{\max}\left(\overline{P}, k, f\right) \tag{9.8}$$

После оценки уровня случайных погрешностей переходят к оценке значимости систематических погрешностей (см. разделы 9.2.1 и 9.2.2).

9.2. Оценка систематических погрешностей. Сравнение средних

9.2.1. Традиционные критерии (Стьюдента и Дункана)

Проверку правильности методики (незначимость систематических погрешностей) осуществляют сравнением полученных средних при помощи разных критериев [2, 3]. Как уже отмечалось, сравнение средних, когда величины, входящие в сравниваемые совокупности, подчиняются нормальному распределению, производят в два этапа. Сначала оценивают значимость различия дисперсий двух выборок, для этого чаще всего используют F-критерий. При незначимом различии дисперсий для последующего сравнения средних можно использовать **критерий Стьюдента** (t-критерий). Причем, наиболее корректным является сравнение среднего с его истинным значением (9.9), например, со сведениями, указанными в сертификате стандартного образца, или с паспортными данными, либо с результатом, полученным независимым методом (9.10). Систематическая погрешность считается значимой (превышает случайную погрешность), если найденное отношение больше табличного. Кроме того, об отсутствии значимой систематической погрешности свидетельствует прямая линия с тангенсом угла наклона, равным 1, построенная в координатах, на которых отложены содержания аналита, найденные двумя сравниваемыми методами.

$$\frac{\left|a-\overline{X}\right|\sqrt{n}}{s} < t\left(P,f\right), \tag{9.9}$$

где a – истинное значение

$$\frac{\left|X_1-X_2\right|}{\overline{s}\sqrt{\dfrac{1}{n_1}+\dfrac{1}{n_2}}} < t\left(P,f_{\sum}\right) \tag{9.10}$$

где $f_{\sum}=f_1+f_2$, $\overline{s}$ – стандартное отклонение, соответствующее средневзвешенной дисперсии [2] двух выборок при условии, что различие между дисперсиями этих выборок s_1^2 и s_2^2 незначимо.

Другой, более сложный, но и более информативный способ, который здесь не рассматривается, основан на сравнении результатов анализа $y_{эксп}$ с результатами, полученными из уравнения прямой $y = a + bx$ [2]. Этот способ позволяет одновременно оценить как постоянную, так и линейно изменяющуюся (пропорциональную или мультипликативную) составляющие систематической погрешности; отрезок на ординате $a \neq 0$ свидетельствует о наличии постоянной, $ab > 1$ – линейно изменяющейся погрешности. Оценив с помощью t-критерия степень отличия a и b от их идеальных значений или построив контурный эллипс, ограничивающий область значений a и b, в которой указанные систематические погрешности незначимы, можно сделать вывод об их наличии или отсутствии.

Более простые, но менее корректные способы проверки правильности – широко применяемые на практике способ "варьирования навесок/объемов" (табл. 9.1) и способ с использованием схемы "введено–найдено" (см. табл. 8.1 в разделе 8). В первом случае для оценки систематической погрешности по формуле (9.10) сравнивают полученные средние между собой. Во втором – используют формулу (9.9), в роли истинного значения выступает введенное содержание аналита. Статистически значимое систематическое отклонение наблюдается при $t_{найд} > t(P,f)$.

Таблица 9.1. Проверка отсутствия метанольного эффекта при титровании разных объемов (V) метанола, $P = 0.95$, $f = n - 1$

№ образца	V, мл	n	Найдено воды, мг/мл	s*	Сравнение средних по t-критерию ($n = 77$)
1	1	6	1.60 ± 0.04	0.040	$0.37 < 2.00 = t(P, f)$, различие незначимо
	2	6	1.61 ± 0.04	0.040	
2	1	5	2.28 ± 0.05	0.047	$0.20 < 2.00 = t(P, f)$, различие незначимо
	4	5	2.28 ± 0.05	0.046	
3	1	5	1.74 ± 0.04	0.042	$1.62 < 2.00 = t(P, f)$, различие незначимо
	4	5	1.70 ± 0.04	0.041	

*Стандартные отклонения для сравниваемых средних по F-критерию различаются незначимо

Иногда для статистической обработки данных, охватывающих значительный интервал определяемых содержаний, используют соотношения [7]:

$$Z_1 = \frac{C_{\text{введ}}}{C_{\text{найд}}} \tag{9.11}$$

$$\overline{Z} = \frac{\sum(Z_i)}{n} \tag{9.12}$$

В этом случае правильность методик оценивают путем сравнения по t-критерию отношения введенных и найденных содержаний с идеальным их отношением, равным 1 (9.13). Пример такого сравнения приведен в табл. 2.11 (раздел 2.5).

$$t_{\text{найд}} = \frac{\left|1-\overline{Z}\right|\sqrt{n}}{S_r} < t_{\text{табл}} \quad \left(P = 0.95, f = n-1\right) \tag{9.13}$$

При значимом по F-критерию различии дисперсий можно использовать ранговый **критерий Дункана** (q-критерий), применяющийся для попарного сравнения нескольких средних, расположенных в порядке их убывания (9.14). Уровень значимости критерия быстро снижается с увеличением числа сравниваемых средних и является максимальным при сравнении двух соседних средних или в случае сравнения только двух средних [2]. Так, при $s_1^2/s_2^2 > F(P, f_1, f_2)$ для двух средних значений X_k и X_l различие значимое, если:

$$q = \frac{\overline{X}_к - \overline{X}_l}{s_2} \cdot \sqrt{\frac{2n_к n_l}{n_к + n_l}} > q(P, p_к, f_2), \tag{9.14}$$

где p – ранг измеренных значений (средние значения упорядочивают по убыванию и нумеруют от 1 до p; для соседнего со сравниваемым значением $p = 2$).

Как правило, критерий Дункана применяют, если нужно сравнить средние с дисперсиями, различающимися в пределах одного порядка. Сравнение средних со значительным различием дисперсий и примеры сравнения неравноточных средних при помощи критерия Дункана, будут рассмотрены в следующем разделе.

9.2.2. Применение критерия Пагуровой в химическом анализе

Вообще говоря, необходимость сравнения неравноточных величин в аналитической химии возникает редко, особенно, когда дисперсии сравниваемых величин различаются больше, чем на порядок, и до сих пор аналитики избегали таких ситуаций. Задача сравнения двух генеральных средних при неравных генеральных дисперсиях представляет собой проблему, называемую проблемой Беренса-Фишера (по имени ученого У. Беренса опубликовавшего первую работу на эту тему в 1929 г.), поскольку в таком случае вместо одной общей генеральной дисперсии имеют место две неравные генеральные дисперсии: $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$ и, соответственно, две выборочные дисперсии s_1^2 и s_2^2. Одним из вариантов приближенного решения указанной проблемы [8] является вариант, в котором используется малоизвестный критерий Пагуровой (ν-критерий), с помощью которого сравниваются средние значения двух нормальных выборок при неопределенном соотношении дисперсий [9]. Этот критерий базируется на том факте, что распределение статистики ν-критерия существенно зависит от отношения дисперсий. Уровень значимости критерия равен вероятности ошибочно отвергнуть гипотезу о равенстве средних двух выборок, когда в действительности эта гипотеза имеет место. Несмотря на то, что, как отмечается в работе [9], критерий Пагуровой имеет наибольшую возможную мощность по сравнению с любым другим критерием подобного вида, а также лишен грубых приближений, в литературе отсутствуют данные о применении указанного критерия в химическом анализе. Т.А. Бланк применила этот критерий при сравнении средних, полученных с помощью менее точного абсолютного метода (выступающего в роли арбитражного), и более точных, но нуждающихся в калибровке, способов определения воды (см. раздел 8). Сравнение средних с помощью критерия Пагуровой проводят в два приема. Сначала находят абсолютное значение $|\nu|$ по формуле (9.15):

$$|\nu| = \frac{\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right|}{\sqrt{\dfrac{s_1^2}{n_1} + \dfrac{s_2^2}{n_2}}} \qquad (9.15)$$

Таблица 9.2. Проверка отсутствия метанольного эффекта при определении одной и той же массы воды в разных объемах (V) метанола, $f=n-1$

№ опыта	V, мл	Найдено воды, мг	s^*	Сравнение средних по критерию Пагуровой, $P=0.95$, $f_1=f_2=4$
1	5	4.6 ± 0.2	0.17	№1 и №2: $0.498<2.483=\nu$ ($\zeta=0.243$, P, f_1, f_2); различие незначимо
2	10	4.7 ± 0.3	0.30	№1 и №3: $0.053<2.402=\nu$ ($\zeta=0.682$, P, f_1, f_2); различие незначимо
3	15	4.6 ± 0.4	0.43	№2 и №3: $0.282<2.393=\nu$ ($\zeta=0.329$; P, f_1, f_2); различие незначимо

*Сравнение дисперсий по F-критерию ($\overline{P}=0.95$, $f_1=f_2=38$):
в опытах №1 и №2: $3.11>1.72=F(\overline{P},f_1,f_2)$; различие значимо
в опытах №1 и №3: $6.33>1.72=F(\overline{P},f_1,f_2)$; различие значимо
в опытах №2 и №3: $2.04>1.72=F(\overline{P},f_1,f_2)$; различие значимо

Таблица 9.3. Сравнение средних с помощью разных критериев при определении воды в этилацетате титрованием по К. Фишеру и кальцийгидридным методами ($P=0.95$; $f=n-1$)

Метод определения	Найдено воды, мг/мл	n	s	Сравнение средних по критериям
Титрование по К. Фишеру	0.33 ± 0.02	5	0.02	Дункана[а] $17.9>q(P,p_k=2,f_2)=3.93$, различие значимо
Газометрический метод	0.5 ± 0.1	4	0.07	
Титрование по К. Фишеру	0.33 ± 0.02	5	0.02	Пагуровой[а] $4.709>3.097=\nu$ ($\zeta=0.061$; $P;f_1,f_2$), различие значимо
Газометрический метод	0.5 ± 0.1	4	0.07	
Титрование по К. Фишеру	4.2 ± 0.1	5	0.1	Стьюдента[б] $0.11<t(P,f_\Sigma)=2.16$, различие незначимо
Газометрический метод	4.2 ± 0.2	9	0.2	

Сравнение дисперсий по критерию Фишера:
[а] $12.25>F(\overline{P},f_1,f_2)=6.59$, различие значимо
[б] $4.00<F(\overline{P},f_1,f_2)=6.04$, различие незначимо

Затем сравнивают это значение с приведенными в [9] табулированными значениями $\nu(\varsigma,P,f_1,f_2)$, где $\varsigma = \dfrac{s_1^2/n_1}{s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2}$. Различие между средними считают незначимым, если $|\nu| < \nu(\varsigma,P,f_1,f_2)$.

В примере, приведенном в табл. 9.2, результаты сравнения свидетельствуют о значимом различии дисперсий, поэтому сравнение средних по t-критерию некорректно, и в данном случае применен критерий Пагуровой.

Критерий Пагуровой удобен в его использовании, т. к. он может применяться как при дисперсиях, различающихся в пределах одного порядка, так и при их различии в 10–100 раз (см., например, раздел 8.2, табл. 8.10). В табл. 9.3 приведены данные по сравнению средних с помощью критериев Стьюдента, Дункана и Пагуровой в зависимости от значимости различия дисперсий этих средних.

Следует обратить внимание на то, что в реальных исследованиях при сравнении средних, к сожалению, иногда все же имеет место некорректное использование критерия Стьюдента объясняющееся тем, что некоторые исследователи не проверяют гипотезу о равенстве генеральных дисперсий.

9.3. Оценка пределов обнаружения и определения

Поскольку конечной задачей химического анализа является определение концентрации аналита, на последней стадии разработки методики следует оценить предельные границы ее применимости. Для этого изучают концентрационную зависимость s или s_r, которые, как правило, растут с уменьшением концентрации определяемого аналита.

Одним из регламентирующих документов Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) являются “Правила представления результатов химического анализа” [10]. В частности, ИЮПАК в 1994 году рекомендовал для оценки возможностей методики, наряду с характеристиками погрешностей результатов анализа, в частности, с относительным стандартным отклонением (в концепции “неопределенностей” – стандартной неопределенностью по типу А [1]), приводить *предел обнаружения* $C_{обн}$ или $C_{\min}$ определяемого компонента (в зарубежных изданиях – *limit of*

detection, *DL* или *LOD*)[1]. Считается, что набор упомянутых характеристик полностью отражает возможности аналитических методик. Однако известно [1, 11, 12], что реальные возможности методики, кроме предела обнаружения, характеризуются более важным для практического применения понятием – *пределом определения* ($C_н$ или $C_{\lim}$), ранее называвшимся нижней границей определяемых содержаний (в зарубежных изданиях – *limit of quantitation*, *DQ* или *LOQ*, реже *limit of determination*)[2]. Очевидно, что обе характеристики, как $C_{\min}$, будучи характеристикой качественного анализа, так и $C_{\lim}$, будучи характеристикой количественного анализа, должны иметь конкретное численное выражение. Исходя из этого, $C_{\min}$ по своей сути, как отметил А.К. Чарыков [13], противоречив, т. к. является количественной мерой качественного анализа.

9.3.1. Предел обнаружения

Поскольку предел определения зачастую оценивают, исходя из предела обнаружения, рассмотрим последний более внимательно. Практически все методы оценки *предела обнаружения* основаны на результатах измерения *холостого опыта* (*blank*) [11], не содержащего определяемый компонент [2, 5, 11–18], и представляют собой **то наименьшее содержание аналита, при котором по данной методике можно обнаружить статистически значимое присутствие определяемого компонента в анализируемом объекте**. На практике чаще всего – это возможность отличить с заданной статистически значимой вероятностью результат анализа пробы от результатов холостого опыта. Понятие предела обнаружения применимо и в отношении концентрации определяемого компонента ($C_{\min}$), и в отношении аналитического сигнала ($У_{\min}$), причем, $C_{\min} = У_{\min}/\mathrm{b}$, где b – коэффициент инструментальной чувствительности, равный тангенсу угла наклона прямолинейного участка градуировочной прямой $У = a + bX$, где X – содержание (концентрация) аналита. Важно заметить, что “при корректной постановке холостого опыта градуировочный график должен проходить через начало координат” [14].

[1]Далее используется терминология, применяющаяся в прежней, привычной для аналитиков, концепции представления результатов, которая до сих пор фигурирует в большинстве научных публикаций

[2]Наиболее близким нормативными документами по использованию указанных терминов представляются нормативные документы России, в частности, [11]

Первые попытки применить метрологически обоснованный подход к оценке $C_{\min}$ встречаются в статьях Г. Кайзера (H. Kaiser) (1956, 1965, 1966 гг.). В соответствии с этими работами, а также с более поздними публикациями [1, 5, 12, 14, 15], $C_{\min} = 3s_o / b$, где s_o – стандартное отклонение при измерении сигнала холостого опыта. При этом, авторы [1, 14], учитывая неравенства Чебышева, описывающие условия появления ошибок I рода ("ложная тревога") и II рода ("пропуск сигнала"), предложили для уменьшения вероятности более весомой ошибки II рода ввести понятие предела "надежного обнаружения" $C_{\text{над}} = 6s_o / b$. Это особенно важно при определении "следов", поскольку вблизи предела обнаружения вероятность "ложной тревоги" не превышает 0.05, а вероятность "пропуска сигнала" может достигать 0.5. В серии других публикаций $У_{\min} = У_{\text{хол}} + ks_o$, причем, k может принимать значения 2 [17], 3 [2, 11, 16, 17] или даже 5 [2]. (Можно заметить, что все приведенные выше способы сводятся к оценке ks_o / b, где k – коэффициент, выбираемый разными авторами по-разному, и формула для оценки $C_{\min}$ по Г. Кайзеру является лишь частным ее случаем). Как указано в рекомендациях ИЮПАК 1975 года [16], на практике для оценки $C_{\min}$ в случае линейной градуировочной зависимости достаточно найти по методу наименьших квадратов (МНК) утроенное стандартное отклонение s_o для холостого опыта (критерий 3σ).

В соответствии с рекомендациями ИЮПАК 1994 года [10], а также с разделом 3.5.2 монографии В.И. Дворкина [17] оценку предела обнаружения производят из уравнения прямолинейного градуировочного графика по значению минимально значимого сигнала $У_{\min} = t(P,f) \cdot s_o$, где $t(P,f)$ – квантиль распределения Стьюдента при доверительной вероятности P и числе степеней свободы f. Подставляя $t(P,f) \approx 2$, получаем $C_{\min} = 2(У_{\min} / b)(K/I)$, где K – коэффициент, зависящий от коэффициента корреляции r, стандартного отклонения s_a для свободного члена a упомянутого уравнения прямой и стандартного отклонения чистого сигнала s_o при $X = 0$ (т. е. холостого опыта), рассчитанных по МНК, I – величина, зависящая от погрешности (стандартного отклонения) s_b угла наклона регрессионной зависимости. Как отмечается в [10], в большинстве случаев $s_b \ll \mathrm{b}/t(P,f)$. Поэтому $K/I \approx 1$ и тогда $C_{\min} = 2(У_{\min} / b)$. Впрочем, оценки $C_{\min}$, произведенные в соответствии с рекомендациями ИЮПАК 1975 и 1994 года, близки между собой [17].

Следует отметить, что описанные способы предполагают наличие заметного фона, сигнал от которого (после многократного его измерения) предлагается обрабатывать для оценки $C_{\min}$. Чаще всего это – спектроскопические методы. Если холостой слишком мал, иногда вместо него обрабатывают результат, соответствующий минимальной концентрации. Очень редко, например, при определении влажности проб, вообще невозможно поставить холостой опыт, т. к. для него необходимы абсолютно сухие исходные препараты, получить которые крайне затруднительно. Тогда предел обнаружения оценить нельзя.

Для оценки $C_{\min}$ можно использовать как стандартное отклонение аналитического сигнала (если при нулевой концентрации аналита сигнал от холостой пробы выражается значимым численным значением), тогда в конечном расчете $C_{\min}$ участвует b, так и стандартное отклонение концентрации (если $У_{хол}=0$ и для расчета берется минимально возможная концентрация аналита). Такая ситуация, конечно, не способствует получению точной оценки $C_{\min}$.

Подходом, позволяющим избежать подобного выбора, является вероятностный способ оценки *предела обнаружения*. Если предположить, что для каждого инструментального метода, по аналогии с визуальным полуколичественным анализом [19], существует область ненадежной реакции, где вероятность обнаружения аналита меняется от 0 до 100 %, то из функции распределения можно оценить $C_{\min}$, равный концентрации, обнаруживаемой с заданной статистически значимой вероятностью (например, 0.95 или 0.99). В таком случае для оценки значимости различия сигналов анализируемой и холостой проб можно использовать t-критерий. Как утверждается в работе [20], точность среднего значения сигнала, получаемого от аналита, может выражаться через относительное стандартное отклонение s_r, которое авторы предлагают описывать отношением $s_r=1/(I_S/I_N)$, где (I_S/I_N) соответствует отношению сигнал/шум. Этими же авторами показано, что для $C_{\min}$ (при выполнении закона о нормальном распределении) отношение (I_S/I_N) равно квантилю распределения Стьюдента $t(P,f)$. Поскольку для $t(P=0.95, f=20)$ найденное табличное значение примерно равно 2, то оно является критерием статистического отличия сигнала от шума (сигнал превышает шум в 2 раза), тогда $s_r=1/t(P,f)\approx 0.5$. Это и будет значение s_r, которое статистически значимо определяет $C_{\min}$.

Заметим, что в случае других распределений приведенное соотношение будет диктоваться другим статистическим критерием. Концентрацию аналита, которая определяется с указанной погрешностью, можно легко найти графически. Поскольку линейная концентрационная зависимость стандартного отклонения s [21, с. 29] справедлива только для области очень малых концентраций [1, с. 37], для более точного построения такой зависимости требуется обработка результатов в широком диапазоне концентраций. Для этой цели удобно использовать подход, основанный на концентрационной зависимости относительного стандартного отклонения s_r, рассчитываемого в соответствии с [2]; эта зависимость в общем виде, как правило, представляет собой обратную функцию, асимптотически приближающуюся к бесконечности. Практически всегда можно поставить опыт, результаты которого будут получены с большими погрешностями, вплоть до 50%, поэтому указанная зависимость на всем рабочем интервале содержаний (концентраций) будет строгой. Для большего удобства эту зависимость переводят в линейную $s_r = a + bC^*$, где $C^* = 1/X$. Зная a и b и задавая $s_r = 0.5$, из этого уравнения легко можно получить искомое значение X, равное $C_{\min}$.

В следующем разделе будут изложены соображения, касающиеся более важной метрологической характеристики – предела определения ($C_{\lim}$).

9.3.2. Предел определения

К сожалению, в основной массе публикаций, особенно зарубежных, для характеристики аналитической количественной методики ограничиваются оценкой лишь предела обнаружения, хотя только *предел определения* демонстрирует реальные возможности методики. Под пределом определения понимают **предел, который непосредственно связан с концентрационной зависимостью случайной погрешности результата анализа** [1]. Имеющиеся же немногочисленные работы, посвященные оценке $C_{\lim}$, в основном, базируются на предварительной оценке $C_{\min}$. Так, в работе [15] показано, что $C_{\lim} / C_{\min} = У_{\lim} / У_{\min} = \{\eta_o t(P,f) s_y\} / 3s_o$, где $\eta_o = 3$, s_y – стандартное отклонение минимального (предельного) аналитического сигнала. Показано также, что при условии линейного градуировочного графика и близости s_y и s_o, $C_{\lim} / C_{\min} \approx 2-3$, т. е. предел определения в 2–3 раза превосходит предел обнаружения.

В этой же работе отмечено, что $C_{\lim}$ близок к пределу "надежного обнаружения" $C_{\text{над}} = 6s_o / b$. Это же утверждается и в работе [5], здесь же предлагается оценка $C_{\lim}$, аналогичная [15] ($C_{\lim} = kC_{\min}$, где $k = 2-3$). В соответствии с рекомендациями CITAC [12], за предел определения принимают 5, 6 или 10 s_o.

Следует заметить, что ко всем расчетным способам оценки предела обнаружения, рассмотренным выше, нужно относиться вдумчиво, их нельзя считать строго обоснованными, поскольку они содержат ряд допущений, которые не всегда корректны для реальных аналитических объектов. Об этом предостерегают и сами авторы рекомендаций ИЮПАК 1994 года [10]. **Основными допущениями** при оценке $C_{\min}$ с использованием градуировочного графика и МНК является его линейность на всем интервале концентраций (в противном случае линейная экстраполяция на нулевую концентрацию при определении параметров Δa и Δb делает расчет $C_{\min}$ ошибочным), а также допущение о нормальном распределении результатов вблизи $C_{\min}$, которое выполняется не всегда. Так, примером некорректной оценки $C_{\min}$ являются результаты, приведенные в таблице статьи [15], что отмечает и сам автор. В данном примере для методики экстракционно-фотометрического определения никеля в NaI ос.ч оказалось, что $C_{\lim} = 2.3 \cdot 10^{-6}$%, а $C_{\min} = 5.8 \cdot 10^{-7}$%. Последняя "с позиций количественного анализа является "статистическим нулем", т. к. относительная погрешность ее определения составляет ≈ 130%". Поэтому, оценка $C_{\lim}$ по значению $C_{\min}$ достаточно условна.

Способом, подходящим для подавляющего большинства методик количественного анализа, является оценка $C_{\lim}$ вероятностным способом, который уже описывался в разделе 9.3.1 при оценке $C_{\min}$. Для этого строят зависимость s_r от усредненных (не менее 6–8 параллельных) концентраций (C_i) определяемого по данной методике элемента для всего интервала его концентраций [22, с. 44], а затем по кривой $s_r = f(C_i)$ оценивают предел определения, соответствующий "минимальному содержанию элемента, определяемому по данной методике с $s_r = 0.33$. Для содержаний, которые определяются с $s_r > 0.33$, данная методика не может быть использована".

Следует заметить, что именно $s_r = 0.3$ чаще всего задается при анализе чистых веществ в качестве критического. Выбор такого критерия можно объяснить следующим образом. В соответствии с [15],

пределом определения считается концентрация, которая втрое превосходит полуширину своего доверительного интервала ΔX при $P=0.95$, рассчитываемого по формуле (9.6), которая приведена в разделе 9.1. Действительно, если предположить, что предусматриваемое методикой число параллельных равно 3 (или 4 – для упрощения расчета), а стандартное отклонение $s_{\lim}$ оценивается из 20 или более опытов, т. е. $t(0.95, 19) \approx 2$, то $C_{\lim}$ – это та концентрация, для которой относительное стандартное отклонение $s_{r\lim} = s_{\lim}/C_{\lim} = n^{1/2}/3 \cdot t(P,f) = 0.33 \approx 0.3$. Кроме того, поскольку, как было отмечено в разделе 9.3.1, статистически значимым пределом обнаружения считается концентрация, определяемая с $s_r = 1/t(P,f) \approx 0.5$ [20], то концентрация, найденная с $s_r > 0.5$ превращается в статистический нуль, тогда как ее значение, характеризуемое $s_r = 0.3$, еще находится на достаточном удалении от упомянутого статистического нуля. При увеличении критического критерия до $s_r > 0.3$ доверительный интервал предела определения может оказаться слишком близким к статистическому нулю или будет даже включать его, в таком случае бессмысленно говорить о количественном анализе. Можно заметить, что именно значением $s_r = 0.3$, в соответствии с негласной всеобщей договоренностью, пользуется большинство отечественных и зарубежных аналитиков, и оно даже фигурировало в формулировке соответствующего пункта проекта российского ГОСТ Р 52361-2005 на этапе его подготовки, но было заменено на более общую формулировку [11]. В ряде случаев, в частности, при очень ответственных анализах, договариваются о меньшем значении критического относительного стандартного отклонения, например, $s_r = 0.2$.

Важно подчеркнуть, что вероятностный прием оценки предельных возможностей методики является мощным инструментом, т. к. позволяет из одной и той же концентрационной зависимости s_r одновременно оценить $C_{\lim}$ (для $s_r = 0.3$) и, если надо, $C_{\min}$ (для $s_r = 0.5$).

Исходя из всего вышеизложенного, очевидно, что наиболее корректной оценкой $C_{\lim}$ может быть экспериментальное нахождение **такого значения содержания (концентрации) аналита, которое может быть определено с заданной погрешностью**. Эта формулировка согласуется с формулировкой *предела определения*, приведенной выше, и законодательно принята в виде ГОСТа России [11]; при анализе чистых веществ s_r, соответствующее $C_{\lim}$,

чаще всего принимается равным 0.3. Такой способ практически не содержит допущений, поскольку, как уже отмечалось, почти всегда можно поставить опыты, результаты которых будут отягощены как малыми, так и большими погрешностями. Наиболее надежным способом нахождения концентрационной зависимости относительного стандартного отклонения является обработка данных аналитического архива за длительный промежуток времени [1, 2, 3], схема которой описана в разделе 9.1.

В случаях, когда корректно поставить холостой опыт затруднительно или когда погрешности экспериментально измеренных параметров, необходимые для оценки предела определения, очень малы даже для низких содержаний (концентраций) аналита (например, [23–25]), тогда, в соответствии с рекомендациями [12], за предел определения принимают наименьшее содержание на градуировочном графике, координаты которого могут быть измерены с подходящими точностью и правильностью.

Можно отметить, что вопросы, связанные с оценкой предела определения методики, представляют собой проблему, широко обсуждаемую как в отечественной, так и в зарубежной литературе. Так, в работе [26] предложена математическая модель, полученная из функции плотности вероятности и учитывающая такие статистические параметры, как сама измеряемая величина, точность измерений (precision) и уровень доверительной вероятности. Показано, что теоретические значения $C_{\lim}$, рассчитанные с помощью этой модели по специальной программе, хорошо согласуются с их экспериментальной оценкой.

В статье [27] на примерах методов ICP-AES и ICP-MS описаны концепции и формулировки понятия предела определения. В этой работе проведено сравнение подходов, основанных на оценке критерия $10s_o$, на оценке минимально значимого сигнала $У_{\min}$, на оценке $C_{\lim}$, исходя из $C_{\min}$, критерия Стьюдента и стандартного отклонения результата, полученного для минимально возможой концентрации аналита, на оценке с помощью МНК ширины “коридора” градуировочной прямой, а также на оценке неопределенности. В последнем случае, как считает автор, бывает сложно установить все параметры, входящие в общую неопределенность, и потому этот способ неудобен. В статье упомянут также способ оценки $C_{\lim}$ по самой нижней точке градуировочного графика, которая имеет достаточную точность.

В табл. 9.4 приведены оценки $C_{\min}$ и $C_{\lim}$, для методик, разработанных автором этой книги с его учениками и коллегами, полученные разными способами (расшифровку способов см. в шапке таблицы). Видно, что оценки по способу I′ могут отличаться от реальных $C_{\min}$, оцененных по способу II , как в большую, так и в меньшую сторону. Видно также, что в большинстве случаев $C_{\min}$, оцененные по способу I, меньше $C_{\min}$, оцененных по способу II, и это согласуется с выводом авторов работы [36], которые сравнивали $C_{\min}$ и $C_{\lim}$ газохроматографической методики определения наркотических веществ в биологических объектах при использовании статистического подхода, основанного на измерении холостого опыта, и эмпирического подхода, основанного на нахождении с заданной погрешностью минимальной концентрации аналита. Их замечание о том, что эмпирический подход дает более реальные оценки, перекликается с формулировкой, приведенной в ГОСТе России [11]. Вероятно, наблюдаемая закономерность объясняется тем, что в способе I при оценке s_o, используют результаты измерений аналитического сигнала, точность которого сильно зависит от характера прибора и особенностей измерений, поэтому в ряде случаев такая оценка $C_{\min}$ может быть слишком оптимистичной.

Таким образом, из рассуждений, приведенных в разделе 9.3, можно сделать вывод о том, что все уже имеющиеся разнообразные способы оценки $C_{\min}$ и $C_{\lim}$ по значению so, каждый из которых привязан к определенной категории методов, достаточно сложны и неточны. Оценки **пределов обнаружения** по погрешности холостого опыта весьма условны, поэтому следует четко осознавать, что их сравнение возможно только при одинаковых способах расчета этих оценок. Более близкими к реальным значениям практически для всех методов являются вероятностные оценки **пределов обнаружения** или **определения.** Наиболее корректной оценкой **предела определения** представляется экспериментальное нахождение такого значения содержания (концентрации) аналита, которое может быть определено с заданной погрешностью. В случае невозможности оценки **предела определения** по концентрационной зависимости относительного стандартного отклонения s_r, например, в случае, когда это s_r слишком мало, для оценок предела определения более реальными, чем оценки по стандартному отклонению холостого

Таблица 9.4.[1)] Сравнение оценок C_{min} и C_{lim}, полученных по результатам холостого опыта (I, I′) и по заданной погрешности (II)

C_{min}		C_{lim}		
I C_{min} из $3\sigma \approx 3s_o$[2)]	II C_{min} при $s_r=0.5$	I $C_{lim}=2C_{min}$ (из $6s_o$)	I′ C_{lim} из$10s_o$	II C_{lim} при $s_r=0.3$
1	2	3	4	5
Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определени меди и никеля в воде [28]				
0.005 мг/л (Cu)	0.03 мг/л (Cu)	0.01 мг/л (Cu)	0.02 мг/л (Cu)	0.05 мг/л (Cu)
0.005 мг/л (Ni)	0.007 мг/л (Ni)	0.01 мг/л (Ni)	0.02 мг/л (Ni)	0.01 мг/л (Ni)
Сорбционно-спектрофотометрическое определение перхлоратов в воде [29]				
0.6 мг/л	0.9 мг/л	1.2 мг/л	2.0 мг/л	1.9 мг/л
ICP-AES определение некоторых элементов в дигидрофосфате калия [30]				
$5\cdot10^{-5}$ мас.% (Fe)	$7\cdot10^{-5}$ мас.% (Fe)	$1\cdot10^{-4}$ мас.% (Fe)	$2\cdot10^{-4}$ мас.% (Fe)	$2\cdot10^{-4}$ мас.% (Fe)
$2\cdot10^{-5}$ мас.% (Ni)	$4\cdot10^{-5}$ мас.% (Ni)	$4\cdot10^{-5}$ мас.% (Ni)	$6\cdot10^{-5}$ мас.% (Ni)	$5\cdot10^{-5}$ мас.% (Ni)
$6\cdot10^{-5}$ мас.% (Si)	$5\cdot10^{-5}$ мас.% (Si)	$1\cdot10^{-4}$ мас.% (Si)	$2\cdot10^{-4}$ мас.% (Si)	$2\cdot10^{-4}$ мас.% (Si)
Фототурбидиметрическое определение хлоридов в функциональных материалах [31]				
5.6 мкг (TlI)	Не оценивалась	11.2 мкг (TlI)	19 мкг (TlI)	11 мкг (TlI)
5.4 мкг (Bi_2O_3)		10.8 мкг (Bi_2O_3)	18 мкг (Bi_2O_3)	10 мкг (Bi_2O_3)
Экстракционно-спектрофотомерическое определение никеля в йодиде натрия [1, с. 32; 32]				
$5.7\cdot10^{-7}$ мас.%	Не оценивалась	$1.1\cdot10^{-6}$ мас.%	$1.9\cdot10^{-6}$ мас.%	$\sim 5\cdot10^{-6}$ мас.%

продолжение таблицы 9.4.

1	2	3	4	5
Каталитическое определение марганца в хлориде калия [1, с. 40; 33]				
$4{\cdot}10^{-7}$ мас.%	Не оценивалась	$8.0{\cdot}10^{-7}$ мас.%	$1.3{\cdot}10^{-6}$ мас.%	$\sim 5{\cdot}10^{-6}$ мас.%
Диэлькометрическое определение воды спиртах [23]				
Оценка невозможна	Оценка невозможна	Оценка невозможна	Оценка невозможна	0.214 мг/мл[3)] (метанол)
				0.128 мг/мл[3)] (этанол)
				0.080 мг/мл[3)] изопропанол
СВЧ-диэлектрометрическое определение воды в оксиде алюминия [34]				
Оценка невозможна	Оценка невозможна	Оценка невозможна	Оценка невозможна	0.22 мас.%[3)] – нижний предел
				10.06 мас.%[4)] – верхний предел
Спектрофотометрическое определение воды в спиртах [35]				
Оценка невозможна	Оценка невозможна	Оценка невозможна	Оценка невозможна	0.050 мг/мл[3)] (метанол)
				5.500 мг/мл[3)] (этанол)
				0.820 мг/мл[3)] (изопропанол)

продолжение таблицы 9.4.

1	2	3	4	5
Титриметрическое определение воды в функциональных материалах [24, 25]				
Оценка невозможна	0.05 мг/мл (метанол)	Оценка невозможна	Оценка невозможна	0.09 мг/мл (метанол)
	0.01 мг/мл (этанол)			0.02 мг/мл (этанол)
	0.02 мг/мл (изопропанол)			0.03 мг/мл (изопропанол)
	0.05 мас.% (α-Al_2O_3)			0.09 мас.% α-Al_2O_3

1) ссылки приведены на соответствующие аналитические прописи, а не на метрологические характеристики
2) стандартное отклонение сигнала холостого опыта или минимальной концентрации аналита в пробе
3) оценка по наименьшей точке градуировочного графика (при $s_r = 0.002–0.005$)
4) оценка по наибольшей точке градуировочного графика (при $s_r = 0.005$)

опыта, являются оценки по нижней точке градуировочного графика, полученной с приемлемой точностью.

9.4. Правила округления

Как уже отмечалось, все результаты измерений нужно приводить с их погрешностями, поскольку знание этих погрешностей необходимо для сравнения результатов разных опытов. Погрешность измерений позволяет определить те цифры результата, которые являются достоверными, поэтому не нужно обманывать себя, изображая величины точнее, чем мы их знаем. Выполняя вычисления, всегда необходимо помнить о той точности, которую нужно или которую можно получить. Недопустимо вести вычисления с большой точностью, если данные задачи не допускают или не требуют этого (например, семизначная таблица логарифмов при вычислениях с числами, имеющими 5 верных значащих цифр избыточна). При расчете погрешностей с помощью компьютера или калькулятора их значения получают с большим числом знаков, поэтому приходится прибегать к округлению. Округление числа представляет собой отбрасывание значащих цифр справа до определенного разряда с возможным изменением цифры этого разряда. Для округления погрешностей применяют как общепринятые [2, 37–40], так и специфические приемы, взятые из литературы или из Интернета [41–40].

9.4.1. Общепринятые правила округления результатов измерений

Округление результатов измерений по общепринятые правилам, сводится, в основном, к выполнению следующих рекомендаций [2, 37–40].

1. Погрешности обычно округляют до одной значащей цифры. Значащими называют все достоверно известные цифры данного числа плюс первая из недостоверных цифр. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби.

2. Результат измерений округляется так, чтобы он оканчивался цифрой того же разряда, что и значение погрешности. Если числовое значение результата измерения представляется десятичной дробью, оканчивающейся нулями, то нули отбрасываются только до того разряда, который соответствует разряду числового значе-

ния погрешности. *Например*, правильное округление: 17.0 ± 0.2; 12.13 ± 0.17; 46.40 ± 0.15 и неправильное: 17 ± 0.2 или 17.00 ± 0.2; 12.13 ± 0.2; 46.4 ± 0.15 или 46.402 ± 0.15.

3. Если цифра старшего из отбрасываемых разрядов меньше 5, то остающиеся цифры в числе не изменяют. Если эта цифра больше 5 или равна 5, но за ней еще следуют другие цифры, то последнюю оставляемую цифру увеличивают на единицу. Лишние цифры в целых числах заменяют нулями, а в десятичных дробях отбрасывают. *Например*, числовое значение результата измерения 25.458, измеренное с погрешностью результата ± 2, при округлении даст 25; с погрешностью ± 0.2 даст 25.5; с погрешностью ± 0.02 даст 25.46; если же погрешность составляет ± 0.002, то числовое значение результата сохраняется полностью

4. Если отбрасываемая цифра равна пяти, а следующие за ней цифры неизвестны (отсутствуют) или нули, то последнюю сохраняемую цифру числа не изменяют, если она четная, и увеличивают на единицу, если она нечетная. *Например*, число 105.5 при сохранении трех значащих цифр округляют до 106, а число 104.5 – до 104.

5. Округление производится лишь в окончательном ответе, т. к. поэтапное округление может дать искаженный результат (например, 221.46 ± 4 дает на первом этапе 221.5 ± 4 и на втором 222 ± 4, в то время как правильный результат округления 221 ± 4).

6. Все промежуточные результаты представляют тем числом разрядов, которые удается получить, или приводят с одним-двумя лишними знаками.

9.4.2. Специфические правила округления. Правило “тройки”

В окончательном значении рассчитанной погрешности результатов химического анализа должны быть оставлены только первые одна-две значащие цифры [40]. При этом правильнее применять специфические правила [41, с. 47], поскольку если полученное число начинается с цифр 1 или 2, то отбрасывание второго знака приводит к очень большой ошибке (до 30%), что недопустимо (например, в числе 0.13 отбрасывание цифры 3). Если же полученное число начинается, например, с цифры 9, то сохранение второго знака, например, 0.94 вместо 0.9, может вызвать дезинформацию, если исходные данные не обеспечивают такой точности. Исходя из этого, на практике установилось следующее правило (так называ-

емое правило “тройки”): **погрешность результата измерения указывается двумя значащими цифрами, если первая из них равна 1 или 2, и одной, если первая есть 3 и более**.

Однако в изложенных правилах имеется свой недостаток, который состоит в том, что относительная погрешность от округления изменяется скачком при переходе, например, от числа 0.29, когда она составляет $(0.30-0.29)/0.30=3\%$, к числу 0.3, когда она будет $(0.4-0.3)/0.3=30\%$. Поэтому иногда предлагаются более обоснованные, но и более сложные правила. Так, для устранения столь резкого скачка относительной погрешности округления предлагается каждую декаду возможных значений округляемой погрешности делить на три части: от 0.1 до 0.2, от 0.2 до 0.5 и от 0.5 до 1.0, и в каждой из этих частей использовать свой шаг округления, соответственно равный 0.02, 0.05 и 0,1. Однако описанный прием трудоемок, и на практике рекомендуется все-таки применять упомянутое выше правило “тройки”.

Особенно внимательно нужно относиться к записи результата измерения без указания погрешности (что крайне нежелательно). В этом случае в записываемом числе оставляются только те цифры, за достоверность которых можно ручаться, т. е. все значащие цифры записанного числа должны быть достоверными. *Например*, если в числе 4720 верны лишь две первые цифры, оно должно быть записано $47\cdot10^2$ или $4.7\cdot10^3$. Запись 382 означает, что все цифры верны; если за последнюю цифру ручаться нельзя, то число должно быть записано как $3.8\cdot10^2$.

Автор надеется, что его рассуждения по поводу статистической обработки результатов анализа, ни в коей мере не претендующие на полноту изложения, подтвердили необходимость ее проведения и облегчили читателю выбор способов такой обработки.

Литература

1. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. – Харьков: “Институт монокристаллов”, 2005. – 305 с.
2. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. – Москва: Мир, 1994. – 267 с.
3. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. – Москва: Физматгиз, 1960. – 430 с.
4. David Harvey. Modern analytical chemistry. – Boston: Mc Graw Hill, 2000. – 816 p.
5. Бланк Т.А., Экспериандова Л.П., Николов О.Т., Горобченко О.А. // Заводск. лабор. – 2009. – **75**, №4. – С. 37.
6. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. – Москва: Изд-во МГУ, 2005. – 42 с.
7. Комарь Н.П. // Журн. аналит. химии. – 1952. – **7**, №6. – С. 325.
8. Кендалл М., Стьюарт А. Статистические выводы и связи / Пер. с англ. – Москва: Наука, 1973. – **2.** – 899 с.
9. Пагурова В.И. Критерий сравнения средних значений по двум нормальным выборкам. – Москва: ВЦ АН СССР, 1968. –57 с.
10. Журн. аналит. химии. – 1998. – **53**, №9. – С. 999.
11. ГОСТ Р 52361-2005. Аналитический контроль: Основные термины и определения.
12. CITAC/EURACHEM Guide. Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation. Edition 2002.
13. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Ленинград: Химия, 1984. – 168 с.
14. Гринзайд Е.Л., Зильберштейн Х.И., Надеждина Л.С., Юфа Б.Я. // Журн. аналит. химии. – 1977. – **32**, №11. – С. 2106.
15. Бланк А.Б. // Журн. аналит. химии. – 1979. – **34**, №1. – С. 5.

16. Журн. аналит. химии. – 1975. – **30**, №10. – С. 2058.

17. Дворки В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. – Москва: Химия, 2001. – 263 с.

18. ГОСТ Р ИСО 11843-2-2007. Способность обнаружения. Часть 2: Методология в случае линейной калибровки / ISO 11843-3:2000. Capability of detection. Part 2: Metrology in the linear case.

19. Комарь Н.П. Основы качественного химического анализа. Т.1. Ионные равновесия. – Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1955. – 448 с.

20. Шараф М.А., Иллмэн Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. – Ленинград: Химия, 1989. – 272 с.

21. Плинер Ю.Л., Свечникова Е.А., Огурцов В.П. Управление качеством химического анализа в металлургии. – Москва: Металлургия, 1979. – 208 с.

22. Брайнина Х.З., Нейман Е.А. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – Москва: Химия, 1982. – 264 с.

23. Бланк Т.А., Эксперианд ова Л.П., Сидлецкий О.Ц. и др. // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – **2**, №2. – С. 156.

24. Бланк Т.А., Эксперианд ова Л.П., Острась К.С. // Журн. аналит. химии. – 2007. – **62**, №2. – С. 213.

25. Blank T.A., Eksperiandova L.P., Sidletsky O.Ts. et al. // Functional Materials. – 2008. – **15**, №2. – P. 301.

26. Montville D., Voigtman E. // Talanta. – 2003. – **59.** – P. 461.

27. Mermet J.-M. // Spectrochim. Acta. B. – 2008. doi: 10.1016 / j. sab. 2007.11.029.

28. Химченко С.В., Эксперианд ова Л.П., Бланк А.Б. // Химия и технология воды. – 2007. – **29**, №6. – С. 506.

29. Химченко С.В., Эксперианд ова Л.П., Бланк А.Б. // Журн. аналит. химии. – 2009. – **64**, №1. – С. 18.

30. Беликов К.Н., Михайлова Л.И., Шевцов Н.И., Бланк А.Б. // Вестник Харьковск. нац. ун-та. Химия. – 2003. – Вып. 10(33), №596. – С. 99.

31. Экспериандова Л.П., Степаненко Н.А. // Аналитика и контроль. – 2008. – **12**, №3–4. – С. 1254.

32. Бланк А.Б. // Журн. аналит. химии. – 1965. – **20**, №1. – С. 3.

33. Бланк А.Б., Воронкова А.Я. // Заводск. лабор. – 1965. – **31**, №1. – С. 1299.

34. Бланк Т.А., Экспериандова Л.П. // 2-й Международный форум “Аналитика и аналитики”. Тезисы докладов. – Воронеж. – 2008. – **2.** – С. 700.

35. Бланк Т.А., Экспериандова Л.П., Острась К.С. // Журн. химии и хим. технологии. – 2006. – №6. – С. 9.

36. Armbruster D.A., Tillmann M.D., Hubbs L.M. // Clin. Chem. – 1994. – **40**, №7. – P. 1233.

37. Основы аналитической химии. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / Под ред. акад. Ю.А. Золотова. – Москва: Высшая школа, 2000. – 351 с.

38. Выгодский М.Я. Справочник по элементарной математике. – Москва: Госуд. изд-во техн.-теор. лит-ры, 1956. – 412 с.

39. Кузнецов В.А. Метрология. Учеб. пособие (теоретические, прикладные и законодательные основы) / Под ред. В.А. Кузнецова. – Москва: Изд-во стандартов. – 1998. – 336 с.

40. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. – Ленинград: Энергоатомиздат (Ленингр. отд-ние). – 1991. – 304 с.

41. Любимов Л.И., Форсилова И.Д., Шапиро Е.З. Поверка средств электрических измерений. Справ. кн. – Ленинград: Энергоатомиздат (Ленингр. отд-ние). – 1987. – 294 с.

42. Anderson R.L. Practical Statistics for Analytical Chemistry. – New York: Van Nostrand-Reinhold, 1987.

43. http://www.kirensky.ru/master/kls/gonago/physmat2.htm

Национальная академия наук Украины
Институт Сцинтиляционных материалов

Состояние и перспективы развития функциональных материалов для науки и техники

Эксперианд ова Л.П.

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ПРИЕМЫ В АНАЛИЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Ответственный секретарь Е.В. Щербина
Компьютерная верстка С.И. Кривоногов

Сдано в набор 28.10.2010. Подписано в печать 25.12.2010.
Формат 60×84 1/16. Бумага типограф. Гарнитура Century Schoolbook.
Печать высокая с ФПФ. Усл. печ. л. 16.75
Тираж 300 экз.

Харьков
2010