

Е. В. Салогуб
Н. С. Кузнецова
Т. В. Иванова



Химический анализ и экологический мониторинг

Учебное пособие

Чита
ЗабГУ
2020

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Забайкальский государственный университет

**Е. В. Салогуб
Н. С. Кузнецова
Т. В. Иванова**

Химический анализ и экологический мониторинг

Учебное пособие

Чита
ЗабГУ
2020

УДК 543:504.064.36 (073)

ББК 24.1:20.1

С 165

Рекомендовано к изданию учебно-методическим советом
Забайкальского государственного университета

Рецензенты

А. П. Лесков, канд. биол. наук, доцент кафедры ТПиПСХП,
Забайкальский аграрный институт, г. Чита

П. П. Терешков, канд. мед. наук, вед. науч. сотр. лаборатории
экспериментальной и клинической биохимии и иммунологии
НИИ молекулярной медицины, Читинская государственная
медицинская академия, г. Чита

Салогуб, Елена Викторовна

С 165

Химический анализ и экологический мониторинг : учебное пособие / Е. В. Салогуб, Н. С. Кузнецова, Т. В. Иванова ; Забайкальский государственный университет. – Чита : ЗабГУ, 2020. – 180 с.

ISBN 978-5-9293-2616-5

В учебном пособии даны краткие теоретические сведения, изложена методика выполнения лабораторных работ по основным разделам дисциплины «Химический анализ и экологический мониторинг», часть работ можно использовать для дисциплины «Основы электрохимических методов анализа».

Издание предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 *Химия* с целью формирования профессиональных знаний и практических навыков по проведению испытаний и определению показателей качества окружающей среды.

УДК 543:504.064.36 (073)

ББК 24.1:20.1

ISBN 978-5-9293-2616-5

© Забайкальский государственный
университет, 2020

Оглавление

Введение	4
Часть 1. Экологический мониторинг: общие понятия и система организации	5
Лабораторные работы	25
Часть 2. Электрохимические методы анализа, применяемые в оценке качества окружающей среды	40
Лабораторные работы	72
Часть 3. Спектроскопические методы анализа в экологическом мониторинге	91
Лабораторные работы	101
Часть 4. Методы хроматографии в определении загрязняющих веществ	130
Лабораторные работы	148
Темы докладов (рефератов)	165
Заключение	167
Глоссарий	168
Библиографический список	175

Введение

В системе мониторинга окружающей среды приоритетной считается подсистема ингредиентного мониторинга – наблюдение за содержанием в объектах окружающей среды различных загрязняющих веществ. Данная подсистема основана на аналитических службах, использующих широкий набор современных, в первую очередь, физико-химических методов определения загрязнений в воздухе, воде, почвах и снежном покрове.

В учебном пособии представлен материал о современных методах определения разнообразных органических и неорганических веществ, исследования загрязняющих веществ, установления их природы, структуры, о роли разных методов анализа в научных исследованиях и в решении проблем охраны окружающей среды, сельского хозяйства и промышленности, конкретных аналитических задач в различных областях.

Все главы в пособии содержат теоретическую часть, лабораторный практикум, перечень вопросов, тестовых заданий для самоконтроля, освоение которых поможет формированию у обучающихся представлений, связанных с пониманием фундаментальных основ и областей практического применения методов химического анализа, для последующего применения полученных знаний и навыков при выполнении профессиональных задач по выбору конкретных методов и методик анализа реальных объектов окружающей среды, промышленности, сельского хозяйства, медицины и науки на основе умения планировать, организовывать свою профессиональную деятельность, самостоятельно приобретать необходимые конкретные знания, используя различные источники информации.

Издание будет полезно студентам, бакалаврам и магистрам высших учебных заведений, обучающимся по направлению «Химия», а также всем интересующимся экологической безопасностью и исследованиями в этой сфере.

Часть 1. Экологический мониторинг: общие понятия и система организации

Проблемы, связанные с необходимостью охраны окружающей природной среды в целом, возникли ещё во второй половине XX в., когда разразился глобальный кризис, возникло экологическое движение и человечество стало осознавать глобальность экологического влияния на свое выживание. На рубеже третьего тысячелетия проблемы охраны окружающей среды достигли высшего политического уровня и экологический императив стал определять развитие материального производства и духовной культуры. Одним из направлений решения этой проблемы является создание современных высокоэффективных систем экологического мониторинга. Для полноценного раскрытия понятия «экологический мониторинг» и рассмотрения его структуры необходимо привести несколько основных понятий нормативной базы, посвящённой данному вопросу.

Экология (от греч. *οἶκος* – «дом, жилище, пристанище» и *λόγος* – «понятие, учение, наука») – наука об отношениях растительных и животных организмов, образуемых ими сообществах между собой и с окружающей средой.

Природная среда (природа) – совокупность компонентов природной среды, природных и природно-антропогенных объектов.

Окружающая среда – совокупность компонентов природной среды, природных и природно-антропогенных объектов, а также антропогенных объектов.

Природопользование – это использование полезных для человека свойств окружающей природной среды – экологических, экономических, культурных, оздоровительных. Природопользование осуществляется в различных формах – экономической (ведущая форма), экологической, культурно-оздоровительной. Выделяют общее и специальное природопользование.

Загрязнение среды обитания – привнесение в окружающую среду и возникновение в ней новых вредных химических, физических, биологических, информационных агентов.

Загрязнитель – субъект воздействия (физический агент, химическое вещество или биологический вид) на окружающую среду, количество которого выше естественного уровня.

Тяжесть воздействия загрязняющих веществ определяют три фактора:

1) их *химическая природа*, то есть, насколько они активны и вредны для человека, растений и животных;

2) *концентрация* – содержание загрязнителя на единицу объёма или массы воздуха, воды или почвы;

3) *устойчивость* – продолжительность существования загрязнителя в воздухе, воде и почве.

Одна из классификаций загрязнений, основанная на системном подходе, сделана Георгием Вадимовичем Стадницким и Алексеем Ивановичем Родионовым (1988 г.). Авторы под загрязнением понимают любые нежелательные для экосистем антропогенные изменения и делят его на ингредиентное, параметрическое, биоценотическое и стационально-деструкционное.

Ингредиентное загрязнение – совокупность веществ, количественно или качественно чуждых естественным биогеоценозам (бытовые стоки ядохимикатов и удобрений, продукты сгорания).

Параметрическое загрязнение – изменение качественных параметров окружающей природной среды (шумовое, тепловое, световое, радиационное, электромагнитное).

Биоценотическое загрязнение – воздействие, вызывающее нарушение в составе и структуре популяций живых организмов (перепромысел, направленная интродукция и акклиматизация видов).

Стационально-деструкционное загрязнение (от слов «стация» – место обитания популяции; «деструкция» – разрушение) – воздействие, приводящее к нарушению и преобразованию ландшафтов и экосистем в процессе природопользования (вырубка лесов, эрозия почв, зарегулирование водотоков, урбанизация).

Качество природной среды – это степень соответствия среды жизни человека его потребностям (такое состояние её экологической системы, при котором постоянно происходят обменные процессы энергии и веществ между природой и человеком на уровне, обеспечивающем воспроизводство жизни на Земле).

Нормирование качества окружающей природной среды – установление показателей и пределов, в которых допускается изменение этих показателей (для воздуха, воды, почвы).

Норма – это мера воздействия. *Предельно допустимой нормой* являются законодательно устанавливаемые допустимые размеры воздействия человека на природу или среду обитания.

Основные экологические нормативы качества окружающей среды:

1. Нормативы качества (санитарно-гигиенические): предельно допустимая концентрация (ПДК) вредных веществ; предельно допустимый уровень (ПДУ) вредных физических воздействий: радиации, шума, вибрации, магнитных полей.

2. Нормативы воздействия (производственно-хозяйственные): предельно допустимый выброс (ПДВ) вредных веществ; предельно допустимый сброс (ПДС) вредных веществ.

3. Комплексные нормативы: предельно допустимая экологическая антропогенная нагрузка на окружающую среду.

Охрана окружающей среды – деятельность органов государственной власти Российской Федерации (РФ) и её субъектов, органов местного самоуправления, общественных и некоммерческих объединений, юридических и физических лиц, направленная на сохранение и восстановление природной среды, рациональное использование и воспроизводство природных ресурсов, предотвращение негативного воздействия хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду и ликвидацию её последствий. Объектами охраны окружающей среды от загрязнения, истощения, деградации, порчи, уничтожения и иного негативного воздействия хозяйственной и другой деятельности являются: земли, недра, почвы, поверхностные и подземные воды, леса и иная растительность, животные и другие организмы, их генетический фонд, атмосферный воздух, озоновый слой атмосферы и околоземное космическое пространство.

Экологическое право – совокупность эколого-правовых норм, регулирующих общественные (экологические) отношения в сфере взаимодействия общества и природы с целью охраны окружающей среды, предупреждения вредных экологических последствий, оздоровления и улучшения качества окружающей среды.

Источниками экологического права, образующими экологическое законодательство РФ, являются следующие правовые документы:

- Конституция РФ;
- законы и нормативные акты РФ и её субъектов в области природопользования и охраны окружающей среды;
- указы и распоряжения Президента РФ, постановления Правительства РФ;
- нормативные акты министерств и ведомств;
- нормативные решения органов местного самоуправления.

В основе регулирования отношений в области безопасности населения и территорий, охраны окружающей среды, использования природных ресурсов и недр, водных акваторий и воздушного пространства лежит Конституция РФ. Согласно ей к совместному ведению РФ и её субъектов (ст. 72) относят:

- вопросы владения, использования и распоряжения землёй, недрами, водными и другими природными богатствами;
- природопользование, охрану окружающей среды и обеспечение экологической безопасности особо охраняемых природных территорий;
- земельное, водное, лесное законодательство, законодательство о недрах, охрану окружающей среды.

Основными источниками законодательной базы РФ в области охраны окружающей среды являются:

- 1) международные договоры, конвенции, соглашения;
 - 2) федеральные и региональные (на уровне субъектов РФ) законы;
 - 3) указы Президента РФ и постановления (распоряжения) исполнительных властей субъектов РФ;
 - 4) системы государственных (ГОСТ и СНИП) и региональных стандартов и нормативов;
 - 5) системы отраслевых стандартов (ОСТ, СанПиН, ПДК и др.);
 - 6) система межведомственной и ведомственной нормативной документации (НД), т. е. инструкции, правила, порядок и т. п.
- Правовые основы государственной политики в области охраны окружающей среды, обеспечивающие сбалансированное реше-

ние социально-экономических задач, сохранение благоприятной окружающей среды, биологического разнообразия и природных ресурсов в целях удовлетворения потребностей нынешнего и будущих поколений, укрепления правопорядка в области охраны окружающей среды и обеспечения экологической безопасности, определяет Федеральный закон «Об охране окружающей среды» от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ. В соответствии с этим законом хозяйственная и другая деятельность в России должна осуществляться на основе следующих принципов:

- соблюдение права человека на благоприятную окружающую среду;
- обеспечение благоприятных условий жизнедеятельности человека;
- научно обоснованное сочетание экологических, экономических и социальных интересов человека, общества и государства в целях обеспечения устойчивого развития общества и благоприятной окружающей среды;
- охрана, воспроизводство и рациональное использование природных ресурсов как необходимые условия создания благоприятной окружающей среды и экологической безопасности;
- ответственность органов государственной власти за обеспечение благоприятной окружающей среды и экологической безопасности на соответствующих территориях;
- платность природопользования и возмещение вреда окружающей среды;
- независимость контроля в области охраны окружающей среды;
- презумпция экологической опасности планируемой хозяйственной и иной деятельности;
- обязательность оценки воздействия на окружающую среду при принятии решений об осуществлении хозяйственной деятельности;
- обязательность проведения в соответствии с законодательством РФ проверки проектов и иной документации, обосновывающих хозяйственную деятельность, которая может оказать негативное воздействие на окружающую среду, создать угрозу жизни, здоровью и имуществу граждан, на соответствие требо-

ваниям технических регламентов в области охраны окружающей среды;

- учёт природных и социально-экономических особенностей территорий при планировании и осуществлении хозяйственной деятельности;

- приоритет сохранения естественных экологических систем, природных ландшафтов и природных комплексов;

- допустимость воздействия хозяйственной деятельности на природную среду, исходя из требований в области охраны окружающей среды;

- снижение негативного воздействия хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду в соответствии с нормативами в области охраны окружающей среды, которого можно достигнуть на основе использования наилучших существующих технологий с учётом экономических и социальных факторов;

- обязательность участия в деятельности по охране окружающей среды органов государственной власти, общественных и некоммерческих объединений, юридических и физических лиц;

- сохранение биологического разнообразия;

- интегрированный подход и индивидуальный к установлению требований в области охраны окружающей среды к субъектам хозяйственной деятельности, осуществляющим или планирующим такую деятельность;

- запрещение хозяйственной и иной деятельности, последствия воздействия которой непредсказуемы для окружающей среды, а также реализации проектов, которые могут привести к деградации естественных экологических систем, изменению и уничтожению генетического фонда растений, животных и других организмов, истощению природных ресурсов и иным негативным изменениям окружающей среды;

- соблюдение права каждого на получение достоверной информации о состоянии окружающей среды, а также участие граждан в принятии решений, касающихся их прав на благоприятную окружающую среду, в соответствии с законодательством;

- ответственность за нарушение законодательства в области охраны окружающей среды;

- организация и развитие системы экологического образования, воспитание и формирование экологической культуры;
- участие граждан, общественных и некоммерческих объединений в охране окружающей среды;
- международное сотрудничество РФ в области охраны окружающей среды.

Закон об охране окружающей среды регулирует отношения в сфере взаимодействия общества и природы, возникающие при осуществлении хозяйственной или иной деятельности, связанной с воздействием на природную среду, в пределах РФ, а также на континентальном шельфе и в исключительной экономической зоне РФ. На основании закона строится всё природоохранное законодательство РФ.

Правовые отношения в области охраны окружающей среды, обеспечения экологической безопасности и рационального природопользования определены в законах, которые можно разбить на четыре группы:

- 1) общие;
- 2) по экологической безопасности;
- 3) по радиационной безопасности населения;
- 4) по природным ресурсам.

Задачи экологической диагностики и мониторинга сформулированы в соответствующих нормативных документах и законах. Для удовлетворения потребностей общества в охране окружающей среды разработаны отечественные и международные стандарты (ИСО 14000), методики, технологии и инструкции.

Понятие мониторинга окружающей среды было впервые введено Р. Мэнном в 1972 г. на Стокгольмской конференции ООН и с тех пор постоянно развивается и обсуждается на различных международных конгрессах и совещаниях (Munn, 1973). Программа ЮНЕСКО, принятая в 1974 г., определила мониторинг как систему регулярных длительных наблюдений в пространстве и во времени, дающую информацию о прошлом и настоящем состоянии окружающей среды, позволяющую прогнозировать изменение её параметров, имеющих особенное значение для человечества.

Термин *мониторинг* происходит от *monitor* (лат.) – «напоминающий, надзирающий»; имеет синоним «контроль» (франц.) (наблюдение с целью проверки), относящийся в большей степени к сфере управления. Но оба термина имеют общую основу – наблюдение. В последнее время к слову «мониторинг» стали добавлять «экологический», вкладывая в него смысл комплексного наблюдения за окружающей средой. В результате в российском законодательстве (ст. 69 Закона об охране окружающей среды) появился термин *экологический мониторинг*, который понимается и определяется как:

- наблюдение за происходящими в окружающей природной среде физическими, химическими, биологическими процессами, за уровнем загрязнения атмосферного воздуха, почв, водных объектов, последствиями его влияния на растительный и животный мир;
- обеспечение заинтересованных организаций и населения текущей и экстренной информацией об изменениях в окружающей природной среде, предупреждение и прогнозирование её состояния.

Экологический мониторинг предусматривает следующие основные мероприятия:

- выделение (определение) объекта наблюдения;
- обследование выделенного объекта наблюдения;
- составление информационной модели объекта наблюдения;
- планирование измерений;
- оценка состояния объекта наблюдения;
- прогнозирование изменения состояния объекта наблюдения.

На рис. 1 показаны отдельные блоки описываемой системы, прямые и обратные связи между блоками, наглядно характеризующие и объясняющие суть функционирования любой системы мониторинга, независимо от конкретного «объектно-предметного» назначения и названия.

Необходимо отметить, что прогнозирование антропогенного воздействия на окружающую среду является заблаговременным предсказыванием видов, форм, величины и возможных масштабов воздействия на окружающую среду, основанным на изучении тенденции развития системы природопользования и перспектив хозяйственного и научно-технического развития общества.

По времени прогноз бывает кратко-, средне- и долгосрочный; по типу – поисковый, нормативный, творческий; по степени вероятности – вариантный и инвариантный; по способу представления – точечный и интервальный. Выделяют прогноз геологический, атмосферный, гидрологический, природных пожаров и др.

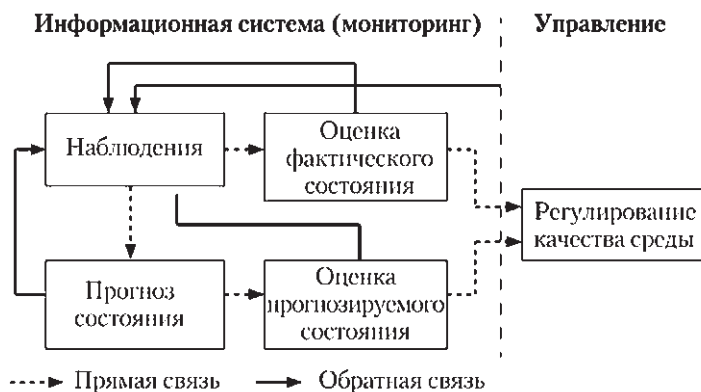


Рис. 1. Блок-схема экологического мониторинга

Экологический прогноз – предвидение поведения экологической системы и естественных процессов под воздействием человека. Различают два типа экологического прогноза: поисковый и нормативный. Поисковый прогноз позволяет определить состояние окружающей среды в будущем, а нормативный – прогнозирует достижение требуемых показателей окружающей среды на основе заданной цели.

Существует три способа прогнозирования состояния окружающей среды:

- 1) на основе опыта, аналогии с уже известными процессами и явлениями;
- 2) на продолжении существующих закономерностей и тенденций в будущее, т. е. экстраполяция;
- 3) использование математической модели.

Общая теория мониторинга окружающей среды, обоснование и определение основных принципов и связанных с ними понятий развиты в нашей стране в основополагающих работах И. П. Герасимова, Ю. А. Израэля, Ф. Я. Ровинского, В. Е. Соколо-

ва и других исследователей. Для понимания структуры сети мониторинга требуется, прежде всего, введение чёткого понятийного аппарата.

Объект мониторинга – выделяемый для наблюдения и контроля состояния территориально обособленный элемент живой или неживой природы, источник антропогенного и природного воздействия на неё (или их совокупности), а также выделяемая для наблюдения группа населения, находящаяся под негативным воздействием факторов среды обитания.

Предмет мониторинга – измеряемые инструментальными или иными регистрационными методами параметры состояния объекта мониторинга.

Субъект мониторинга – юридическое лицо, связанное правовыми отношениями по вопросам организации и ведения экологического мониторинга.

Система экологического мониторинга – совокупность органов управления, сил и средств, включая информационные ресурсы, уполномоченных государственных органов, органов местного самоуправления, организаций, других субъектов мониторинга, в полномочия которых входит решение вопросов по организации и ведению экологического мониторинга.

Данные экологического мониторинга – документированная информация о состоянии объекта мониторинга, полученная путём измерения (регистрации) параметров состояния объектов мониторинга.

Мониторинговая информация – совокупность сведений об объектах мониторинга, включающая первичные данные измерений параметров состояния объектов мониторинга, оценки состояния окружающей природной среды и других объектов мониторинга, прогнозные оценки и рекомендации.

Информационные ресурсы в системе экологического мониторинга – документы и массивы документов в информационной системе (библиотеки фондовых материалов, базы данных экологического мониторинга, данные мониторинговых исследований, архивные документы, прогнозы и результаты аналитической деятельности структурных элементов системы мониторинга).

Мониторинговые исследования – исследования, проводимые с целью выделения объектов мониторинга, определения нормы его состояния и установления параметров состояния объекта мониторинга, по которым должны проводиться регулярные наблюдения и контроль.

В настоящее время существует несколько классификаций систем мониторинга, построенных на различных подходах:

1. По территориальному принципу.

Различные виды мониторинга можно проводить на определенных уровнях: локальном, региональном, глобальном, которые отличаются площадью охвата, системой, программами наблюдений, объектами и предметами исследований. Сравнительные характеристики видов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительная характеристика уровней мониторинга

<i>Параметры</i>	<i>Локальный</i>	<i>Региональный</i>	<i>Глобальный</i>
Площадь, охваченная системой мониторинга, км ²	10–100	10 ³ –10 ⁶	До 10 ⁷ –10 ⁸
Расстояние между пунктами отбора проб, км	0,01–10	10–500	До 3000–5000
Периодичность исследовательских процессов	Дни месяца	года	Десятилетия/столетия
Частота наблюдений	Минуты/часы	Декада/месяц	2–6 раз в год
Количество компонентов, которые наблюдаются	3–30	120–1500	10 ³ –10 ⁶
Точность	Части ПДК	До 30 %	Десятые доли, %
Оперативность выдачи информации	В реальном масштабе времени	Через 1–3 мес. с начала отбора проб	Годы с дня отбора проб

В последнее время выделяются ещё две системы классификации мониторинга:

– мониторинг прогностический – форма экологического мониторинга, позволяющая с помощью планируемого эксперимента

и модельных систем исследовать вероятные (прогнозируемые) ситуации развития экосистем;

- социально-экологический мониторинг, включающий сбор, обработку и анализ социологической информации по вопросам экологии и охраны окружающей среды.

2. По реакции основных составляющих биосферы:

- геофизический мониторинг. Рассматривает влияние антропогенной нагрузки на геофизические (абиотические) свойства окружающей среды, например сейсмическая активность, климатические факторы;

- биологический мониторинг. Изучает влияние деятельности человека на биотические системы (исчезновение видов, нарушение биологического равновесия);

- экологический мониторинг – обобщённая система, включающая в себя вышеперечисленные биотические и абиотические компоненты.

3. По наблюдениям за различными средами:

- мониторинг атмосферы (атмосферного воздуха);

- мониторинг гидросферы (поверхностных и морских вод);

- мониторинг атмосферных осадков;

- мониторинг почв;

- мониторинг биоты (животный и растительный мир суши и воды, кроме лесов);

- мониторинг лесов;

- мониторинг недр (геологической среды);

- мониторинг космоса (околоземный, орбитальный), так как интенсивное освоение околоземного пространства (с 1950-х гг.) привело к засорению ближнего космоса осколками космических аппаратов, число которых измеряется сотнями тысяч частиц различного размера общей массой до 3 000 т;

- мониторинг криосферы (льдов Арктики и Антарктики, горных ледников);

- палеомониторинг – изучение динамики состояния природной среды по археологическим образцам.

4. По факторам и источникам воздействия:

- ингредиентный мониторинг (например, мониторинг радиоактивных излучений, тяжёлых металлов, супертоксиантов, шумов, озоноразрушающих веществ и т. д.);

– мониторинг источников загрязнения (например, коммунальные сточные воды, автомобильный транспорт, атомная и теплоэнергетика и др.).

5. По методам наблюдений:

– мониторинг физических показателей (мониторинг излучений, шумов и т. д.);

– мониторинг химических показателей (мониторинг химических веществ);

– мониторинг биологических показателей (например, биотестирование сточных вод);

– дистанционный (авиационный, спутниковый) мониторинг – дистанционное зондирование атмосферы или поверхности Земли.

К дистанционным методам относят также слежение за состоянием природной среды с помощью приборов, установленных в труднодоступных местах планеты, показания которых передаются в центры наблюдения средствами дальней связи.

6. По остроте и глобальности проблемы:

– мониторинг океана;

– мониторинг озонового слоя;

– мониторинг тропических лесов и др.

7. По виду анализируемой системы:

– медико-биологический мониторинг;

– экологический мониторинг;

– климатический мониторинг.

В последнее время выделяются ещё две системы классификации мониторинга:

– мониторинг прогностический – форма экологического мониторинга, позволяющая с помощью планируемого эксперимента и модельных систем исследовать вероятные (прогнозируемые) ситуации развития экосистем;

– социально-экологический мониторинг, включающий сбор, обработку и анализ социологической информации по вопросам экологии и охраны окружающей среды.

В настоящее время отсутствует полноценный обмен информацией между ведомствами, осуществляющими мониторинг, что во многих случаях приводит к дублированию усилий, снижает

эффективность всей системы мониторинга и затрудняет доступ к необходимой информации. В 1993 г. Постановлением Совета Министров, Правительства РФ от 24 ноября 1993 г. № 1229 было утверждено решение о создании Единой государственной системы экологического мониторинга (ЕГСЭМ), которая должна была объединить возможности и усилия различных служб для решения задач комплексного наблюдения, оценки и прогноза состояния среды в Российской Федерации.

ЕГСЭМ как единый центр экологического мониторинга призван обеспечивать:

- координацию разработки и выполнения программ наблюдений за состоянием окружающей среды;
- регламентацию и контроль сбора и обработки достоверных и сопоставимых данных;
- хранение и анализ информации, ведение специальных банков данных, их согласование, создание межрегиональных сетей и государственной информационной системы с выходом на международные эколого-информационные системы;
- деятельность по оценке и прогнозу состояния объектов окружающей природной среды, природных ресурсов, откликов экосистем и здоровья населения на антропогенное воздействие;
- доступность интегрированной экологической информации широкому кругу потребителей.

Комплексная оценка экологической обстановки основывается на данных всех видов мониторинга, в том числе и на данных о состоянии здоровья населения, получаемых системой медико-экологического мониторинга, представлена схематично на рис. 2.

Организационные принципы построения ЕГСЭМ связаны с обеспечением целенаправленной деятельности различных ведомств, организаций, предприятий и других коллективов специалистов, вовлечённых в процесс получения информации, её сбора, хранения и передачи. Каждый из иерархических уровней организации ЕГСЭМ, органически связанный с соответствующим уровнем управления экологической безопасностью, имеет свои особенности и принципы формирования.

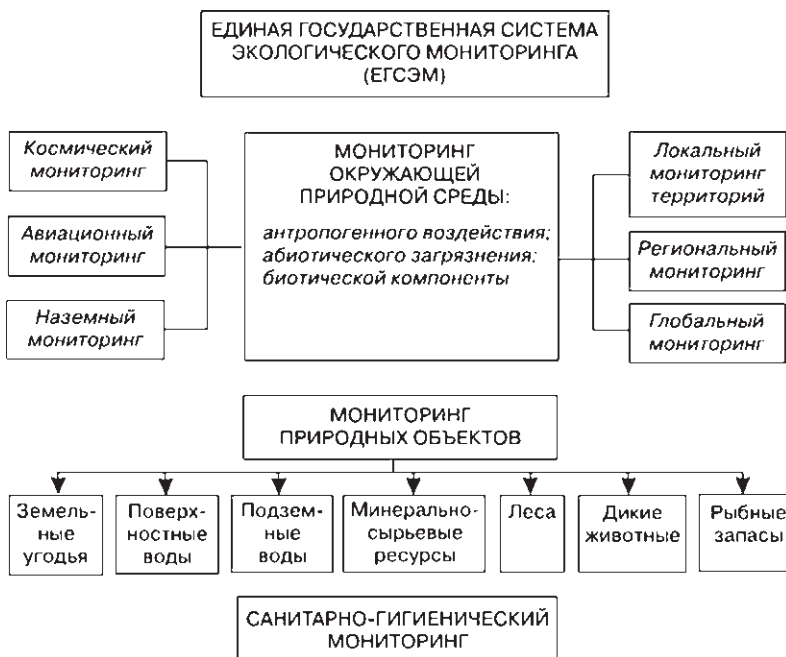


Рис. 2. Схема системы медико-экологического мониторинга

Распределение функций между центральными и территориальными органами исполнительной власти

Министерство природных ресурсов РФ и областное Министерство природных ресурсов:

- координация деятельности министерств и ведомств, предприятий и организаций в области мониторинга окружающей природной среды (ОПС);
- организация мониторинга источников антропогенного воздействия на ОПС и зон их прямого воздействия;
- организация мониторинга животного и растительного мира, наземной флоры и фауны (кроме лесов);
- обеспечение создания и функционирования экологических информационных систем, ведение заинтересованными министерствами и ведомствами банков данных об окружающей природной среде, природных ресурсах и их использовании;

- мониторинг недр (геологической среды), включая мониторинг подземных вод и опасных геологических процессов;

- мониторинг водной среды водохозяйственных систем и сооружений в местах водозабора и сброса сточных вод.

Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды и областной центр (управление) гидрометеорологии и мониторинга ОПС:

- организация мониторинга состояния атмосферы, поверхностных вод суши, морской среды, почв, околоземного космического пространства, в том числе комплексного фонового и дистанционного мониторинга окружающей природной среды;

- координация развития и функционирования ведомственных подсистем мониторинга загрязнения окружающей природной среды;

- ведение государственного фонда данных о состоянии окружающей природной среды, её загрязнении.

Министерство лесного хозяйства РФ и областное управление лесами:

- мониторинг состояния лесных ресурсов и земель лесного фонда;

- мониторинг объектов животного мира, отнесённых к вредителям леса.

Роскартография:

- топографо-геодезическое и картографическое обеспечение ЕГСЭМ, включая создание цифровых карт и геоинформационных систем (ГИС).

Госкомитет санитарно-эпидемиологического надзора РФ:

- мониторинг воздействия факторов среды обитания на состояние здоровья населения;

- социально-гигиенический мониторинг.

Областной центр санэпиднадзора:

- мониторинг в части оценки качества воды источников питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения, а также оценки состояния водных объектов, содержащих природные лечебные ресурсы;

- мониторинг животных, представляющих опасность для здоровья человека.

МЧС РФ:

- мониторинг загрязнения окружающей среды при чрезвычайных ситуациях и техногенных авариях.

Минобороны РФ:

- мониторинг окружающей среды и источников воздействия на военных объектах;
- обеспечение ЕГСЭМ средствами и системами военной техники двойного применения.

Областной комитет водного хозяйства:

- мониторинг водной среды водохозяйственных систем и сооружений в местах водозабора;
- мониторинг поверхностных водных объектов.

Координация работы государственных и ведомственных служб и сетей наблюдения касается, прежде всего, координации программ наблюдения. Такую координационную деятельность призвано осуществлять в рамках ЕГСЭМ Министерство природных ресурсов, при этом каждая из государственных систем сохраняет свою функциональную и организационную деятельность.

По степени превышения реальных концентраций загрязняющих веществ норм ПДК судят о степени загрязнения окружающей среды. Производственно-хозяйственные нормативы являются расчётными от ПДК – это нормативы выбросов и сбросов, шума и вибрации, биологических загрязнений, радиации, СНиП. Вспомогательные нормы и правила обеспечивают единство терминологии, деятельности организаций, структур и правового регулирования экономических отношений.

Существует определённая программа мониторинга, которая охватывает многие аспекты деятельности, связанные с планированием сети мониторинга, отбором проб и последующим их лабораторным анализом.

Выбор переменных является одним из важнейших этапов в планировании сети мониторинга и проводится на основе их показательности для оценки воздействий. По соображениям эффективности количество переменных величин, включённых в программы мониторинга, следует ограничить только теми, для которых чётко определены методы их дальнейшего использования.

При введении в программы мониторинга какой-либо новой переменной величины дополнительные затраты на её получение должны быть проанализированы с позиции эффективности таких затрат. Ограничивает выбор переменных наличие надёжных и приемлемых для практического применения аналитических методов получения переменных.

Выбор участков для отбора проб является вторым важнейшим этапом планирования сети мониторинга. Выбирая такие участки, следует, прежде всего, исходить из того, что все виды мониторинга должны проводиться в рамках природных образований – ландшафтов. Поэтому выбору мест наблюдений должна предшествовать ландшафтная съёмка местности. Выбранное для отбора проб место должно быть чётко привязано к определённому элементу ландшафта. Кроме того, это место помимо территориальной представительности должно ещё удовлетворять как минимум требованиям долговременной неизменности использования и стабильности в настоящем и будущем, минимальности размеров и возможности отбора проб разных типов. Следует стремиться к тому, чтобы пробы разных типов отбирались в одном и том же месте, что должно облегчить комплексное использование количественных и качественных данных мониторинга, например, для расчёта нагрузок на окружающую природную среду. Это означает, что при выборе места наблюдения наряду с природными условиями, такими как микроклимат, геоморфологическое положение, рельеф, растительный фонд и т. д., важную роль играет и учёт антропогенных влияний.

Периодичность отбора проб должна быть основана на изменчивости концентрации загрязняющих веществ в природных средах, а также других переменных величин, наблюдение за которыми ведётся в рамках программ мониторинга, и на статистическом значении и требованиях точности результатов анализа. Кроме этих общих требований при определении периодичности отбора проб следует учитывать и природные ежедневные, сезонные и другие циклы.

Мониторинг может вестись как в реальном режиме времени (непрерывное измерение, наблюдение дистанционными способами), так и путём измерения параметров состояния объектов мони-

торинга через регулярные интервалы времени или по специальному регламенту.

Непрерывными наблюдения называются, когда с помощью того или иного прибора получаются непрерывные значения переменных величин.

Дискретными наблюдения называются, когда отбор проб или непосредственные измерения осуществляются через определённые промежутки времени. Для дискретных наблюдений важно установить критерии, по которым происходит выбор момента наблюдения, то есть целенаправленно, случайно и т. д.

Для получения объективной информации о состоянии и уровне загрязнения различных объектов окружающей среды необходимо располагать надёжными средствами и методами экологического контроля. *Методы измерений*, применяемые в программах мониторинга, должны быть аттестованы, описаны и стандартизованы. Быстрое развитие новых методов определения токсичных веществ в окружающей среде подняло на качественно новый уровень изучение процессов загрязнения воздуха, воды и почвы, физико-химических процессов трансформации веществ, гигиеническую оценку качества окружающей среды. При анализе объектов окружающей среды необходимо учитывать возможные химические, фотохимические и биохимические превращения изучаемых веществ и миграцию загрязняющих веществ из одной среды в другую, особенности их распределения в каждой из этих сред.

Средства экологического наблюдения и контроля подразделяются на контактные, неконтактные (дистанционные), биологические, а контролируемые показатели – на функциональные (продуктивность, оценка круговорота веществ и др.) и структурные (абсолютные или относительные значения физических, химических или биологических параметров – концентрация загрязняющего вещества, коэффициент суммарного загрязнения и др.).

Контактные методы контроля состояния окружающей среды представлены как классическими методами химического анализа, так и современными методами инструментального. Классификация контактных методов контроля приведена на рис. 3.

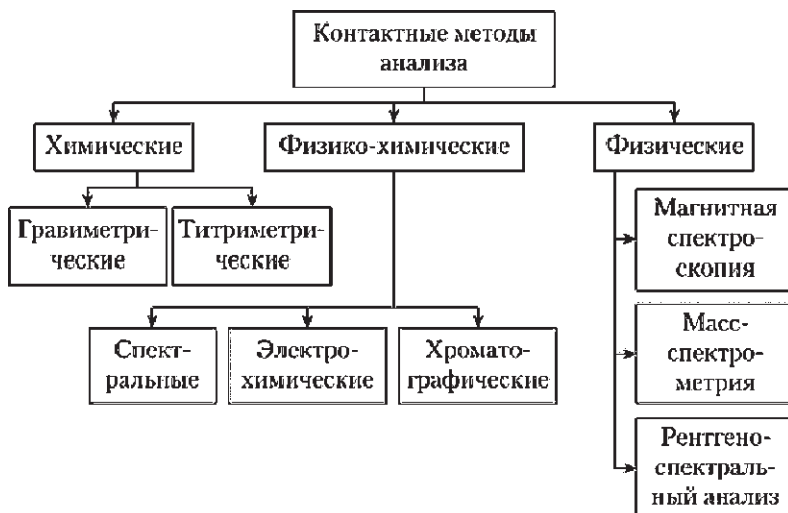


Рис. 3. Структура контактных методов наблюдения и контроля состояния окружающей среды

Измерения контролируемого параметра проводятся различными методами физико-химического анализа, которые можно подразделить на электрохимические, спектральные и хроматографические.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании зависимости электрических параметров ячейки от концентрации, природы и структуры веществ, участвующих в электродной реакции или в электрохимическом переносе заряда между электродами. Аналитическими сигналами служат электрические параметры – сила тока, напряжение, сопротивление.

Спектральные методы основаны как на поглощении излучения анализируемым веществом, так и на регистрации его излучения. Наиболее полную картину по валовому содержанию различных химических элементов без указания химической структуры даёт метод нейтронно-активационного анализа, а из наиболее распространённых методов изучения структуры органических соединений является метод ИК-спектрометрии.

Хроматографические методы анализа обладают наибольшим спектром возможностей для контроля загрязнения различных объ-

ектов окружающей среды. Эти методы основаны на сорбционных процессах – поглощении газов, паров или растворённых веществ твёрдым или жидким сорбентом.

Основным требованием к выбранному методу является его применимость в широком интервале концентраций элементов (веществ), включающих как следовые количества, в незагрязнённых объектах фоновых районов, так и высокие значения концентраций в районах технического воздействия. Физико-химические методы анализа позволяют не только определить химический состав объектов окружающей среды, констатировать уровень их загрязнения, но и получать кинетические параметры, описывающие динамику природных процессов. И всё же, сколь бы широк не был набор измеряемых параметров, для детального описания экосистемы любой набор будет недостаточен. Поэтому большое внимание следует уделять разработке методов моделирования, основанных на ограниченном наборе параметров, позволяющих получить наиболее адекватную модель рассматриваемых природных экосистем. Построение функциональных моделей необходимо проводить с учётом химико-биологических процессов, протекающих в природных экосистемах, и влияния на них различного рода антропогенных воздействий и природных факторов.

Лабораторные работы

Лабораторная работа 1.1. Газовые балансы CO_2 и O_2 урбанизированных ландшафтов. Расчёт компонент сбалансированного техноценоза

Цель: сделать расчёт компонент сбалансированного техноценоза.

Теоретическая часть

Техноценозом в дальнейшем будем называть совокупность функционирующих на одной территории всех без исключения объектов техники и естественных биогеоценозов, важнейшими из которых являются лесные. Воздействие хозяйственной деятельности и лесов на окружающую среду и, прежде всего, на атмосферу диаметрально противоположно. Объекты техники представляют собой как бы дополнительный гетеротрофный компонент в об-

щей экосистеме, в результате их функционирования органическое вещество (прежде всего топливо органического происхождения) минерализуется – сжигается, при этом потребляется кислород и выделяется углекислый газ и другие вредные примеси. В лесных экосистемах потоки углекислого газа и кислорода имеют противоположное направление: кислород выделяется, а углекислый газ поглощается.

В обобщённом виде потоки CO_2 и O_2 в техноценозе представлены на схеме (рис. 4).

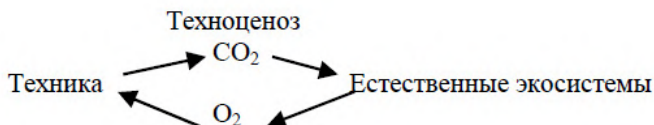


Рис. 4. Схема потоков CO_2 и O_2 в техноценозе

Из схемы ясно, что если в техноценозе основные газовые потоки не сбалансированы, то такой техноценоз представляет опасность для биосферы Земли. В результате его функционирования будет происходить изменение газового состава атмосферы со всеми вытекающими отсюда глобальными последствиями, включая парниковый эффект. Наоборот, если основные потоки веществ сбалансированы, то такой техноценоз может существовать вечно, без разрушения окружающей среды или каких-либо других неблагоприятных последствий. Таким образом, мы видим, что в составе техноценоза две его составные части (объекты техники и естественные экосистемы) должны находиться в известном закономерном количественном соотношении друг с другом для того, чтобы обеспечивать его стабильное существование. Процессы синтеза органического вещества в техноценозах должны быть достаточны по мощности, чтобы поглотить весь выделившийся при сжигании топлива антропогенный углекислый газ и произвести необходимое количество кислорода.

Масса органического вещества, которая должна быть создана для такого баланса, может быть рассчитана по следующим формулам:

$$M_{\text{орг. в-ва для поглощ.}} \text{CO}_2 = M \text{CO}_2 / 0,44 x_{\text{срв}} ;$$

$$M_{\text{орг. в-ва для выд. O}_2} = MO_2 / 0,32 u_{\text{срв}},$$

где $x_{\text{срв}}$ и $u_{\text{срв}}$ – средневзвешенные коэффициенты уравнения фотосинтеза для насаждений с разным породным составом; MSO_2 и MO_2 – суммарные количества выделяемого антропогенного CO_2 и поглощаемого O_2 соответственно.

Синтезируемая в естественных экосистемах продукция органического вещества имеет сложную видовую и фракционную структуру. Пусть a_{ij} – доля i -й фракции в приросте биомассы j -го вида; b_j – доля вида j в приросте растительной биомассы, тогда расчётные формулы принимают следующий вид:

$$M_{CO_2} = 0,44 \sum_j \sum_i x_{ij} \cdot a_{ij} \cdot b_j \cdot M_{\text{орг. в-ва}};$$

$$M_{O_2} = 0,32 \sum_j \sum_i u_{ij} \cdot a_{ij} \cdot b_j \cdot M_{\text{орг. в-ва}},$$

где x_{ij} и u_{ij} – коэффициенты уравнения фотосинтеза для соответствующих фракций продукции органического вещества у разных видов, различающихся своим химическим составом.

Определение точного фракционного состава продукции растительности, входящей в состав урбанизированного ландшафта, представляет собой достаточно сложную задачу, которая может быть решена с помощью проведения специальных исследований. Однако в первом приближении, учитывая тот факт, что лесные экосистемы являются самыми продуктивными, можно при расчётах размеров естественных компонент техноценозов взять за основу прирост древесины основных лесообразующих пород. В пользу такого выбора можно привести ещё и следующий аргумент: в приросте древесных растений CO_2 связывается надолго, в отличие от некоторых других фракций растительности, например ассимиляционных органов. Для газового баланса экосистемы за определённый интервал времени представляют интерес только те фракции продукции органического вещества растительности, которые существуют дольше данного интервала. Иными словами, для наших целей важен чистый прирост массы органического вещества экосистемы. В условиях лесных экосистем его значительную часть составляет прирост древесины доминирующих пород.

Из двух величин массы вещества древесины, синтез которых обеспечивает балансы углекислоты и кислорода в техноценозе, для дальнейшего анализа нужно выбрать наибольшую, как обеспечивающую оба газовых баланса одновременно:

$$M_{\text{орг. в-ва}} = \max (M_{\text{орг. в-ва для поглощ. CO}_2}; M_{\text{орг. в-ва для выд. O}_2}).$$

Для дальнейшего анализа необходимо пересчитать величины абсолютно сухой массы вещества древесины, обеспечивающей баланс в техноценозе, в её объём:

$$V = M_{\text{орг. в-ва}} / P,$$

где P – базисная плотность вещества древесины соответствующей породы.

На основе величины V (м³/г.) и среднего годового прироста древесины на 1 га – B (м³/га·год) рассчитывается необходимая для баланса в техноценозе площадь лесов:

$$S = V / B.$$

Площадь лесов заданного сложного породного, возрастного состава и продуктивности, обеспечивающая синтез нужного количества органического вещества древесины, может быть рассчитана по следующей формуле:

$$S = \Sigma (b_j \cdot M_{\text{орг.в-ва}}) / (P_j \cdot z_j),$$

где P_j – базисная плотность древесины породы j ;

b_j – доля абсолютно сухого вещества;

z_j – текущий прирост, м³/га в год;

$M_{\text{орг.в-ва}}$ – масса органического вещества, обеспечивающая баланс в техноценозе.

Показателем степени урбанизации рассматриваемой территории является следующий коэффициент:

$$K = S / S_{\text{города}}.$$

Этот коэффициент показывает число гектаров лесов, необходимых для компенсации антропогенного влияния на биосферу 1 га рассматриваемой городской территории.

Практическая часть

1. Определите количество углекислого газа, образующегося при сжигании 3 млн т природного газа с составом: метан – 93 %, углекислый газ – 7 %; определите площадь спелых сосняков в возрасте 80 лет, необходимую для поглощения такого количества углекислого газа за 1 год.

2. Определите количество кислорода, расходуемого на сжигание 2 млн т каменного угля с элементным составом: С – 80; Н – 6; О – 12; N – 1,5; S – 0,5 %; определите площадь древостоев берёзы в возрасте 80 лет, необходимую для выделения такого количества кислорода.

Лабораторная работа 1.2. Тест на загрязнение воды или почвы ионами тяжёлых металлов с использованием растений

Цель: изучить загрязнение воды, почвы ионами тяжёлых металлов с использованием растений.

Теоретическая часть

В связи с развитием работ по биоиндикации компонентов биоценозов актуальными стали вопросы о комплексном тестировании загрязнения и поиск быстрых тест-систем, что позволяет использовать реакцию растений на ионы тяжёлых металлов (например, меди, свинца, тория, кобальта, цинка, бария и др.) в качестве биотеста.

Ионы металлов необратимо связываются с SH-группами остатков цистеина, поэтому нарушается каталитическая активность ферментов. Они ингибируют их с образованием меркантидов:



То есть возникает неконкурентное ингибирование, в результате чего клетка погибает.

Практическая часть

Приборы и реактивы: центрифужные пробирки; растворы солей металлов разной концентрации; листья элодеи или другого растения; бумажные фильтры; вакуумный насос; чашки Петри; центрифуга; лампа дневного света.

Ход работы

Проведение инфильтрации. Отработку теста можно осуществлять в модельных опытах в лабораторных условиях.

Введение меди (равно как и ионов других металлов: свинца, тория и др.) в растительные ткани в эксперименте можно осуществлять методом инфильтрации, т. е. введением растворов, содержащих ионы, в межклетники тканей листа. Ниже приведено описание работы с ионами меди. Для других ионов работа проводится по той же схеме.

В центрифужные пробирки с растворами CuSO_4 (концентрации катиона 0,001; 0,01; 0,025) поместите по 10–15 неповрежденных листьев элодеи или другого растения. В качестве контроля используйте вариант с дистиллированной водой. Центрифугируйте 10 мин при 5 000 об./мин, затем резко остановите центрифугу.

Проведение теста. Инфильтрованные листья поместите в чашки Петри на смоченные дистиллированной водой бумажные фильтры, прикройте крышками и поставьте под лампу дневного света или на освещённое окно.

Наблюдения проводите через 15, 30, 60, 120 мин после выдерживания инфильтрованных листьев на свету. Действие ионов металлов должно проявляться в гибели клеток. Живые клетки очень ограничивают проницаемость внутрь органических веществ; помещённые в раствор красителя, они практически не окрашиваются. В мёртвые клетки краска проникает свободно, благодаря чему их можно сразу обнаружить и учесть. Для окрашивания используйте краситель сафранин (0,25 г сафранина в 100 мл 10 % спирта), поскольку он обладает способностью хорошо окрашивать стенки клеток. Образцы выдержите в красителе 3–5 мин. За показатель токсичности поллютантов (ионов металлов) примите количество окрашенных клеток в процентном отношении к общей площади листа или его поперечного среза. Результаты представьте в виде графика. Кривые постройте для каждой концентрации ионов поллютанта. Сделайте выводы.

Лабораторная работа 1.3. Основные загрязнители биосферы. Тест на диоксид серы по Гертелю

Цель: оценить качество воздушной среды города по состоянию хвои сосны обыкновенной.

Теоретическая часть

Биоиндикатор (от лат. *indico* – «указываю, определяю») – организмы, присутствие, количество или особенности развития которых служат показателями естественных процессов, условий или антропогенных изменений среды обитания.

Для выявления разных загрязняющих веществ используются разные виды биоиндикаторов. Для общего загрязнения – лишайники и мхи; для загрязнения тяжёлыми металлами – слива и фасоль; диоксидом серы – сосна обыкновенная и люцерна; аммиаком – подсолнечник; сероводородом – шпинат и горох; и др.

Типы биоиндикаторов

1. Чувствительный. Быстро реагирует значительным отклонением показателей от нормы. Например, отклонения в поведении животных, в физиологических реакциях клеток могут быть обнаружены практически сразу после начала действия нарушающего фактора.

2. Аккумулятивный. Накапливает воздействие без проявляющихся нарушений. Например, лес на начальных этапах его загрязнения или вытаптывания будет прежним по своим основным характеристикам (видовому составу, разнообразию, обилию и пр.). Лишь по прошествии какого-то времени начнут исчезать редкие виды, произойдёт смена преобладающих форм, изменится общая численность организмов и т. д. Таким образом, лесное сообщество как биоиндикатор не сразу обнаружит нарушение среды.

Сосна является наиболее чувствительной к содержанию в атмосферном воздухе сернистого газа (диоксида серы), поэтому её очень часто используют при анализе выбросов диоксида серы.

Практическая часть

Материалы и оборудование: хвоя из разных мест произрастания сосен (около промышленных предприятий, в лесу около автотрасс), дисцилированная вода, пробирки, спиртовка.

Ход работы

1. В пробирку поместите по несколько хвоинок (одинаковое для разных вариантов опыта). Хвою залейте водой, кипятите в течение 5 мин. Помутнение воды пропорционально количеству воска на хвое.

2. Согласно помещённым в пробирки хвоинкам запишите место произрастания сосны:

пробирка 1 – место произрастания сосны – ...

пробирка 2 – место произрастания сосны – ...

пробирка 3 – место произрастания сосны – ...

пробирка 4 – место произрастания сосны – ...

3. Оцените интенсивность помутнения воды по 4-балльной шкале и запишите в виде табл. 2.

Таблица 2

Интенсивность помутнения воды

Интенсивность помутнения	Варианты опыта			
	1	2	3	4

4. Сделайте письменное заключение исследования по следующим пунктам:

1. К какому виду загрязнителей относится диоксид серы?

2. Укажите источники данного загрязнителя.

3. Выводы по содержанию диоксида серы в хвое сосны согласно проведённому опыту.

4. Предложите правила экологической безопасности по отношению к диоксиду серы.

Контрольные вопросы

1. Дайте понятие экологического мониторинга, его основных целей, задач и уровней.

2. Какие типы классификации экологического мониторинга вам известны?

3. Каковы структура и задачи Единой государственной системы экологического мониторинга?

4. Каковы структура и задачи Государственной службы наблюдения за состоянием окружающей природной среды?
5. Какие методы наблюдений вы знаете? Приведите характеристику контактных и дистанционных методов наблюдения.
6. В чём заключаются биологические методы наблюдений?
7. Каковы основные разделы целевой комплексной программы мониторинга?
8. В чём заключаются основы прогнозирования загрязнения окружающей природной среды?
9. Какие основные виды прогнозов и методы прогнозирования вы знаете?
10. В чём заключаются основные принципы формирования наблюдательной сети мониторинга?

Упражнения и задачи

1. На городской свалке произошло возгорание твёрдых бытовых отходов. Загрязняющие вещества, оказавшись в атмосферном воздухе, отрицательно воздействовали на садовые и огородные культуры граждан, в результате чего они практически лишились урожая, т. е. им был причинён материальный ущерб. Скажите, какой орган обязан возместить ущерб, причинённый гражданам? В какой орган им следует обратиться в защиту своих интересов?

2. Местными средствами массовой информации объявлено о предполагаемом строительстве оборонно-промышленного предприятия на территории закрытого административно-территориального образования. Документация по обоснованию места расположения предприятия предоставлена на государственную экологическую экспертизу в Ростехнадзор. Граждане, проживающие в зоне возможного воздействия объекта, сочли целесообразным проведение общественной экологической экспертизы, ссылаясь на Законы «Об охране окружающей среды», «Об экологической экспертизе» и ст. 42 Конституции РФ. Местная общественная экологическая организация обратилась к администрации административно-территориального образования с требованием о регистрации общественной экологической экспертизы, однако получила отказ в регистрации. Дайте правовую оценку действиям сторон.

3. Сточные воды предприятия по мойке машин содержат моющие средства и нефтепродукты. Какие методы очистки можно применить? Почему?

4. Сельский населённый пункт численностью 750 чел. не имеет водопровода. Для питья и хозяйственных нужд используют воду из шахтного и трубчатого колодцев. В селе имеется животноводческая молочная ферма, в частном пользовании отдельных хозяйств – коровы, овцы, козы и птица. Твёрдый мусор не вывозится, а утилизируется сжиганием на месте либо помещается в выгребные ямы. Результаты анализа воды из колодцев представлены в табл. 3.

Таблица 3

Анализ воды из колодцев

Показатель	Единица	Вид колодца		Требования СанПиН
		шахтный	трубчатый	
Запах	Баллы	Нет	Нет	Не > 2–3
Привкус	Баллы	Нет	Нет	Не > 2–3
Цветность	Град	Более 30	Более 30	>30
Мутность	мг/л	1,3	0,5	1,5
Окисляемость (перманганатная)	мг O ₂ /л	5,2	2,8	5
Жёсткость	мг-экв./л	6,2	8,2	7 (до 10)
Сухой остаток	мг/л	480	62	1000 (до 1500)
Сульфаты	мг/л	210	280	500
Хлориды	мг/л	198	115	350
Железо	мг/л	0,4	1,2	0,3 (до 10)
Фториды	мг/л	1,2	2,0	1,5
Аммиак	мг/л	0,02	Нет	0,01
Нитраты (NO ₃)	мг/л	48	28	45
Микробное число	Число колоний	360	86	не>100
Коли-индекс	Число в 1000 мл	18	6	10

Дайте гигиеническое заключение по приведённой ситуации, оценив качество воды двух колодцев: шахтного и трубчатого. Отвечает ли вода требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 прежде всего по эпидемическим показателям? Какие методы обеззараживания воды могут быть применены?

5. К развитию каких заболеваний у населения может привести употребление воды из местного источника, имеющего следующий состав: фтор – 6 мг/л; сухой остаток – 2500 мг/л; жёсткость – 12 ммоль/л?

6. Расположите перечисленные источники получения энергии в порядке убывания их экологической безопасности: гидроэлектростанции (ГЭС) на равнинных реках; ГЭС на горных реках; атомные электростанции; солнечные станции; ТЭЦ, работающие на угле; ТЭЦ на природном газе; ТЭЦ на торфе; ТЭЦ на мазуте; приливно-отливные электростанции; ветряные электростанции.

Тестовые задания

1. Метод измерения концентрации вещества в растворе, основанный на титровании называется:

- 1) аэрокосмическим;
- 2) колориметрическим;
- 3) титриметрических;
- 4) биоиндикационным;
- 5) вольтамперометрическим.

2. Мониторинг состояния и изменения климата называется:

- 1) биоэкологическим;
- 2) климатическим;
- 3) геоэкологическим;
- 4) геосферным.

3. Сбором информации о фактических и ожидаемых неблагоприятных изменениях состояния окружающей природной среды занимается государственная служба:

- 1) ЕГСМ;
- 2) ГСН;
- 3) Госкомэкология;
- 4) ГЭМ;
- 5) СИАК.

4. Экологическим кризисом (по статическому признаку) называют такое состояние, когда общая площадь нарушенных земель менее:

- 1) 5 %;
- 2) от 5 до 20 %;
- 3) от 20 до 50 %;
- 4) более 50 %.

5. Мониторинг, позволяющий оценить современное состояние природной среды в отдельных крупных районах, называется:

- 1) глобальным;
- 2) региональным;
- 3) детальным;
- 4) локальным;
- 5) биосферным.

6. Стационарные посты служат для контроля:

- 1) загрязнения воздуха под заводскими трубами;
- 2) наиболее загрязняемых мест города;
- 3) границ парковых зон;
- 4) мест плотной застройки;
- 5) загрязнения почвы под заводскими трубами.

7. К объектам экологического мониторинга не относится:

- 1) атмосфера;
- 2) гидросфера;
- 3) урбанизированная среда;
- 4) население;
- 5) сельское хозяйство.

8. Мониторинг с латинского означает:

- 1) тот, кто напоминает, предупреждает;
- 2) тот, кто советует;
- 3) тот, кто проводит исследования;
- 4) тот, кто загрязняет;
- 5) тот, кто очищает.

9. Точку отчёта в экологическом мониторинге называют:

- 1) первостепенным показателем;
- 2) фоновым показателем;
- 3) показателем загрязнений;
- 4) показателем качества;
- 5) основным показателем.

10. Наблюдения за экологическим состоянием окружающей среды при помощи самолётных и спутниковых систем называется:

- 1) аэрокосмическим методом;
- 2) колориметрическим методом;
- 3) титриметрических методом;
- 4) биоиндикационным методом;
- 5) вольтамперометрическим методом.

11. Процессы стратификации характеризуются критерием:

- 1) Вехнэра;
- 2) Фебера;
- 3) Бофорта;
- 4) Ричардсона;
- 5) Израэль.

12. К дистанционному методу экологического мониторинга относится:

- 1) аэрокосмический;
- 2) колориметрический;
- 3) титриметрический;
- 4) биоиндикационный;
- 5) вольтамперометрический.

13. Мониторинг, позволяющий оценить экологическое состояние в цехах и на промышленных площадках:

- 1) глобальный;
- 2) региональный;
- 3) детальный;
- 4) локальный;
- 5) биосферный.

14. Основной функцией мониторинга является:

1) наблюдение, оценка и прогноз состояния окружающей среды;

- 2) управление качеством окружающей среды;
- 3) изучение состояния окружающей среды;
- 4) наблюдение за состоянием окружающей среды;
- 5) анализ объектов окружающей среды.

15. Основные гигиенические нормативы для химических загрязнений – это:

- 1) ПДУ;
- 2) ПДК;
- 3) ПДС;
- 4) ПДВ;
- 5) ВСС.

Список литературы

1. Бельдеева Л. Н. Экологический мониторинг: учеб. пособие. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1999. 122 с.

2. Бухтояров О. И., Несговорова Н. П., Савельев В. Г. Методы экологического мониторинга качества сред жизни и оценки их экологической безопасности: учеб. пособие. Курган: Изд-во Курган. гос. ун-та, 2015. 239 с.

3. Иванова Н. А., Сторчак Т. В., Юмагулова Э. Р. Лабораторный практикум по экологии: учеб.-метод. пособие. Нижневартовск: Изд-во Нижневарт. гос. ун-та, 2014. 144 с.

4. Каверина Н. В., Прожорина Т. И., Иванова Е. Ю. Методы экологических исследований. Воронеж: Воронеж, 2019. 355 с.

5. Комиссаров Ю. А., Гордеев Л. С., Эдельштейн Ю. Д. Экологический мониторинг окружающей среды: учеб. пособие для вузов: в 2 т. Т. 2. М.: Химия, 2005. 365 с.

6. Крупнова Т. Г., Кострюкова А. М. Химия окружающей среды: учеб. пособие по лабораторным работам. Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2011. 59 с.

7. Лазуткина Ю. С., Сомин В. А. Общая экология: учеб. пособие. Барнаул: Азбука, 2007. 134 с.

8. Латышенко К. П. Экологический мониторинг: учебник и практикум для прикладного бакалавриата. М.: Юрайт, 2016. 375 с.

9. Лобиков А. В., Шашина Е. В. Методы контроля качества среды, экомониторинг: метод. указ. к лабораторным работам. М.: МАДИ, 2016. 24 с.

10. Малахов В. М., Гриценко А. Г., Дружинин С. В. Инженерная экология: монография: в 3 т. Т. 1. Новосибирск: СГГА, 2012. 290 с.

11. Федорова Т. А. Сборник задач по экологии и рациональному природопользованию: учебно-методическое пособие / Т. А. Федорова, О. В. Козлов. Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2011. 64 с.

12. Чеснокова С. М., Гришина Е. П. Практикум по экологическому мониторингу. Владимир: Изд-во Владимир. гос. ун-та, 2004. 144 с.
13. Чеснокова С. М., Савельев О. В. Экологический мониторинг: учеб. пособие; под ред. Т. А. Трифоновой; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. Владимир.: Аркаим, 2016. 84 с.
14. Шишкин И. Ф. Метрология, стандартизация и управление качеством: учебник для вузов // под ред. И. С. Селоменко. М.: Изд-во стандартов, 1990. 342 с.
15. Экологический мониторинг: учеб.-метод. пособие / авт.-сост. Т. Я. Ашихмина. Киров: Старая Вятка, 2012. 95 с.
16. Язиков Е. Г., Шатилов А. Ю. Геоэкологический мониторинг: учеб. пособие для вузов. Томск: Изд-во ТПУ, 2003. 336 с.
17. Якунина, И.В., Попов Н. С. Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг: учеб. пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. 188 с.

Часть 2. Электрохимические методы анализа, применяемые в оценке качества окружающей среды

Электрохимические методы анализа (ЭМА) уже давно находят широкое применение при решении самых разных аналитических задач, наиболее динамично развиваются с точки зрения их применения в экологическом мониторинге. Преимущество этих методов в относительной простоте и невысокой стоимости анализов. Электрохимические методы химического анализа нашли широкое применение благодаря высокой чувствительности, селективности, скорости проведения анализов, возможности автоматизации и дистанционности определений. Поэтому ЭМА отлично подходят для непрерывного мониторинга объектов окружающей среды. Широко применяются электрохимические методы анализа для определения содержания ионов тяжёлых металлов и следовых количеств токсичных органических веществ в природных и сточных водах, в медицине (в особенности в генетике), при создании детекторов для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), капиллярного электрофореза (КЭФ), в проточно-инжекционном анализе (ПИА).

Электрохимические методы анализа – совокупность методов качественного и количественного анализа, основанных на электрохимических явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества. Электрохимические методы анализа и исследования основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора и поддающийся правильному измерению, может служить аналитическим сигналом.

Различают прямые и косвенные электрохимические методы. В прямых методах используют зависимость силы тока (потенциала и т. д.) от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах силу тока (потенциал и т. д.) измеряют с целью на-

хождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим титрантом, т. е. используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор. Существуют различные способы классификации электрохимических методов – от очень простых до очень сложных, включающих рассмотрение деталей электродных процессов. Согласно рекомендациям ИЮПАК электрохимические методы анализа можно классифицировать следующим образом: 1) методы без протекания электродной реакции, в которых строение двойного электрического слоя во внимание не принимается (кондуктометрия при низких и высоких частотах); 2) методы, основанные на электродных реакциях в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Примерная классификация ЭМА в зависимости от измеряемого параметра приведена в табл. 4.

Таблица 4

Электрохимические методы анализа по параметрам

<i>Измеряемый параметр</i>	<i>Условия измерения</i>	<i>Метод</i>
Потенциал, Е, В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток, I, мкА, мА	$I = f(E_{\text{наложенный}})$	Вольтамперометрия
Количество электричества, Q, Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Кулонометрия
Удельная электрическая проводимость, χ , Ом·см ⁻¹	$I \sim 1000$ Гц	Кондуктометрия
Масса, m, г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Электрогравиметрия

Потенциометрия

Потенциометрия, или потенциометрический метод анализа, относится к равновесным методам электрохимического анализа. Обязательным условием регистрации аналитического сигнала в случае равновесных ЭМА является наличие гальванической ячейки – устройства, осуществляющего преобразование химической работы в электрическую.

Условия, при которых осуществляется максимально полное превращение энергии химической реакции в электрическую энергию:

- установление термодинамического равновесия электрохимических реакций на всех межфазных границах, при этом сами реакции на электродах должны быть обратимыми, т. е. при изменении направления реакции на противоположное в них должны участвовать одни и те же вещества;

- разность потенциалов электродов должна быть скомпенсирована противоположной по знаку, но равной по величине разностью потенциалов от внешнего источника так, чтобы сила тока в цепи была равна нулю;

- электрическая цепь должна быть «правильно разомкнута», т. е. к электродам должны быть присоединены проводники из одного и того же металла.

Потенциометрию применяют как для непосредственного определения концентрации (активности) вещества, находящегося в растворе (прямая потенциометрия, ионометрия), так и для определения точки эквивалентности при титровании (косвенная потенциометрия – потенциометрическое титрование), измеряя потенциал индикаторного электрода в зависимости от объёма добавленного титранта.

Метод прямой потенциометрии основан на непосредственном использовании уравнения Нернста, здесь подчиняемость уравнению Нернста обязательна. Только для нернстовских систем можно по величине измеренного потенциала судить о составе раствора. В косвенной потенциометрии (при потенциометрическом титровании) эти требования менее строгие, хотя для получения чёткого скачка потенциала желательно, чтобы хотя бы одна из полуреакций была обратимой. Для потенциометрических измерений используют два основных типа индикаторных электродов: металлические и мембранные (ионоселективные, ИСЭ) электроды. Мембранные электроды имеют в потенциометрии более важное значение (они применяются как в прямой потенциометрии, так и в потенциометрическом титровании). Металлические электроды применяются в основном при потенциометрическом титровании.

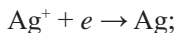
Для осуществления потенциометрических измерений необходимо иметь по крайней мере двухэлектродную электрохимическую ячейку:

Индикаторный электрод | Исследуемый раствор | Электрод сравнения

Индикаторный электрод – это электрод, равновесный потенциал которого функционально связан уравнением Нернста с активностью определяемых ионов. Электрод сравнения – это электрод, потенциал которого в условиях выполнения анализа остаётся неизменным. Иногда даже не обязательно знать числовое значение его потенциала, лишь бы оно воспроизводилось от опыта к опыту и не изменялось при протекании через ячейку небольших токов. Из других требований существенными являются низкое электрическое сопротивление, отсутствие влияния на состав раствора, способность не вызывать появления значительного диффузионного потенциала и простота конструкции. Универсальным электродом сравнения является стандартный водородный электрод, но для практической работы он неудобен из-за необходимости получения очень чистого водорода и ряда других причин. Поэтому в качестве электродов сравнения используют хлоридсеребряный и каломельный электроды.

Индикаторные металлические электроды

Возникновение потенциала металлического электрода обусловлено электронно-обменными процессами на межфазной границе. Различают активные и инертные металлические электроды. Активные металлические электроды изготавливают из металлов, образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы (Ag, Pb, Cu, Cd); в этом случае величина потенциала электрода зависит от активности собственных ионов в растворе. Это электроды первого рода. Представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погружённую в раствор хорошо растворимой соли этого металла (серебро в растворе нитрата серебра, медь в растворе сульфата меди). Потенциал такого электрода зависит от активности собственных ионов в растворе, непосредственно участвующих в электродной реакции переноса электронов, например, для реакции:



$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Такие электроды можно использовать лишь в тех растворах, где они не участвуют в химических реакциях с растворителем или электролитом фона, поэтому для селективного определения ионов металлов их используют реже, чем ИСЭ.

Инертные металлические электроды изготавливают из благородных металлов (Pt, Au, Ir и др.). Они служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и их потенциалы являются функцией соотношения активностей, окисленной и восстановленной форм полуреакции. Эти электроды применяют в потенциометрическом титровании. Общие требования к металлическим индикаторным электродам: для быстрого установления потенциала поверхность электрода должна быть большой (применяют пластинчатые, а не игольчатые электроды), а для получения воспроизводимых результатов она должна быть чистой. Для очистки поверхности используют различные способы – механические, химические и электрохимические. Мембранные (ионоселективные) электроды, ионоселективные электроды (ИСЭ) – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от логарифма активности определяемого иона в растворе. Они позволяют избирательно определять активность одних ионов в присутствии других.

Важнейшей составной частью большинства этих электродов является полупроницаемая мембрана – тонкая плёнка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать ионы только одного вида (катионы или анионы). Активность ионов, к которым мембрана проницаема, во внутреннем растворе постоянна. Способность мембраны быть проницаемой для ионов определённого знака заряда обусловлена наличием ионогенных групп. Если мембрана контактирует с двумя растворами иона A^+ с активностями a_1 (анализируемый раствор) и a_2 (внутренний раствор), то и на внешней и на внутренней сторонах мембраны происходит обмен ионами. При потенциометрических измерениях с использованием ИСЭ измеряют ЭДС ячейки (рис. 5).

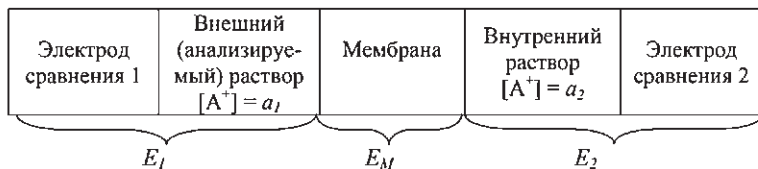


Рис. 5. Измерение ЭДС ячейки

Собственно ИСЭ состоит из внутреннего электрода сравнения 2, внутреннего раствора 2 и ионоселективной мембраны. Из-за различия активностей ионов A⁺ в обоих растворах и в самой мембране на обеих сторонах мембраны возникают граничные потенциалы E₁ и E₂, препятствующие дальнейшему перемещению ионов. С помощью электродов сравнения, помещённых во внешний и внутренний растворы, можно измерить граничные потенциалы E₁ и E₂, или так называемый мембранный потенциал E_M:

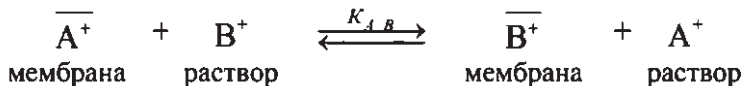
$$E_M = E_1 - E_2 = 0,059 \lg a_1/a_2,$$

то есть мембранным потенциалом называется разность внутренних потенциалов между двумя растворами электролитов, разделёнными мембраной.

Так как активность a₂ ионов A⁺ во внутреннем растворе постоянна, потенциал мембранного электрода E_M линейно зависит от логарифма активности иона A⁺ в анализируемом растворе:

$$E_M = \text{const} + 0,059 \lg a_1.$$

Любая мембрана в той или иной мере проницаема для всех ионов одного вида, находящихся в растворе, и поэтому необходимо учитывать влияние посторонних ионов, например, B⁺, на потенциал электрода. Ионы B⁺ проникают в фазу мембраны в результате реакции обмена:



Константа равновесия этой реакции (константа обмена, K_{A-B}) зависит от природы мембраны и природы иона B⁺. Подвижности ионов A и B (u_A и u_B) в фазе мембраны различны, поэтому возникает диффузионный потенциал, вносящий определённый вклад

в величину E_M . Потенциал мембранного электрода в растворе, содержащем кроме определяемого иона А посторонние ионы В, С и другие, описывается уравнением Никольского (модифицированным уравнением Нернста):

$$E = const + \frac{0,059}{Z_A} \lg \left(a_A + \sum k_{A/B}^{nom} a_B^{\frac{Z_A}{Z_B}} \right),$$

где $const$ – константа, зависящая от значений стандартных потенциалов E^0 внутреннего и внешнего электродов сравнения и от природы мембраны электрода;

a_A и z_A , a_B и z_B – активности и заряды основного (потенциалоопределяющего) и постороннего ионов соответственно;

$k_{A/B}^{nom}$ – потенциометрический коэффициент селективности электрода по отношению к потенциалопределяющему иону А в присутствии постороннего иона В.

В уравнении Никольского отражены важнейшие характеристики ионоселективных электродов: электродная функция, селективность; важное значение имеют также время отклика и дрейф потенциала.

Электродная функция. Электрод имеет нернстовскую электродную функцию в интервале активности (концентрации), где зависимость потенциала от p_A (то есть $-\lg a_A$) линейна и имеет угловой коэффициент $59,16/Z_A$ мВ (25 °С). Протяжённость этого интервала зависит от природы мембраны. При низких концентрациях (для хороших электродов порядка 10^{-6} М) электрод утрачивает электродную функцию (рис. 6); точка перегиба на графике характеризует практическую величину предела обнаружения.



Рис. 6. Интервал выполнения электродной функции и предел обнаружения ион-селективного электрода

Селективность электрода – это его способность различать ионы различного вида, присутствующие в растворе. Селективность характеризуется величиной $k_{A/K}^{nom}$, называемой потенциометрическим коэффициентом селективности.

Время отклика (время установления стационарного потенциала) определяют по зависимости потенциала электрода от времени с момента погружения в анализируемый раствор. В зависимости от природы мембраны время отклика может колебаться от нескольких секунд до нескольких минут. Время достижения постоянного потенциала зависит от методики работы и изменяется от того, переносят ли электрод из более концентрированного раствора в более разбавленный или наоборот. У большинства электродов за 1 мин потенциал достигает 90% от максимальной величины. Чем меньше время отклика, тем лучше, особенно при непрерывных измерениях в потоке или при автоматизированных измерениях.

Дрейф потенциала определяется путём изменения потенциала электрода в одном и том же растворе в течение 24 ч.

Ионоселективные электроды

Согласно рекомендациям ИЮПАК, в соответствии с природой активного материала мембраны различают: первичные ИСЭ (электроды с жёсткой матрицей и электроды с кристаллической мембраной); ИСЭ с подвижными носителями (электроды с жидкими мембранами на основе ионообменников и нейтральных переносчиков); сенсibilизированные (активированные) – газочувствительные, ферментные электроды. При этом классические электроды с внутренним раствором и электродом сравнения являются электродами первого поколения, а электроды с твёрдым токоотводом (твердотельные) – электродами второго поколения.

Электроды с жёсткой матрицей. Стекланный электрод

Самым известным примером стеклнного электрода является электрод для измерения pH растворов (рис. 7). Он состоит из стеклнного шарика, который является тонкой pH-чувствительной мембраной, изготовленной из стекла особого состава. Например, стекло марки «корнинг» имеет следующий состав: 22 % Na_2O , 6 % CaO , 72 % SiO_2 .

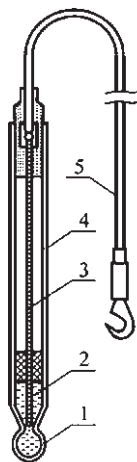


Рис. 7. Стеклянный электрод для измерения pH:

- 1 – стеклнная pH-чувствительная мембрана; 2–0,1М раствор HCl ;
3 – хлорсеребряный электрод сравнения; 4 – стеклнная трубка; 5 – контакт
для подключения к pH-метру

Внутренним раствором служит раствор соляной кислоты с определённым значением pH (обычно 0,1M HCl), насыщенный хлоридом серебра. Внутрь помещается серебряная проволочка, образуя хлоридсеребряный электрод сравнения. Чувствительностью к ионам водорода обладает только хорошо вымоченная мембрана. Изменяя состав стекла, можно получить мембраны, обладающие пониженной селективностью к ионам H^+ и высокой селективностью к другим ионам. Созданы электроды для определения ионов натрия, калия и др.

Электроды с кристаллическими мембранами

Кристаллические гомогенные мембраны изготавливают из индивидуального кристаллического соединения (LaF_3 , Ag_2S) или гомогенной смеси кристаллических веществ с ионной проводимостью по катиону или аниону ($Ag_2S + AgCl$, $Ag_2S + CuS$). При изготовлении гетерогенных кристаллических мембран электродно-активное вещество смешивают с инертной матрицей (силиконовая смола) или наносят на гидрофобизованный графит. Электрическая проводимость этих мембран обусловлена способностью иона решётки с наименьшим радиусом и зарядом перемещаться по вакансиям решётки. Для кристаллических мембран характерна высокая специфичность, обусловленная тем, что размер, форма и распределение заряда вакансии решётки позволяют занять это место только определённому подвижному иону. Низкая растворимость материала мембраны (LaF_3 , Ag_2S , $Ag_2S + CuS$) позволяет достигать очень низких пределов обнаружения. Наиболее совершенным электродом с кристаллической мембраной является F^- – селективный электрод (рис. 8). Мембрана его выполнена из пластинки монокристалла фторида лантана, активированного для увеличения дефектов решётки (понижения электрического сопротивления) фторидом двухзарядного катиона (барий, европий).

В настоящее время электроды с кристаллическими мембранами делают и без внутреннего раствора, используя прямой контакт металлического проводника и мембраны. Такие электроды называют твердотельными (или электродами с твёрдым контактом); они удобнее в работе, чем электроды с внутренним раствором.

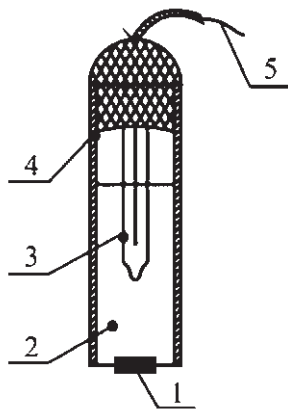


Рис. 8. Фторид-селективный электрод:

- 1 – пластинка из LaF_3 ; 2 – внутренний стандартный раствор $\text{NaF} + \text{NaCl}$;
3 – внутренний электрод сравнения; 4 – изоляция; 5 – токоотвод

Электроды с подвижными носителями (жидкостные) имеют в качестве мембраны раствор ионообменника, или «нейтрального переносчика», в органическом растворителе, не смешивающемся с водой; жидкость мембраны удерживается на пористом полимере и селективно реагирует с определяемым ионом. В качестве электродно-активных веществ используют соли эфиров фосфорной кислоты (отрицательно заряженный переносчик) типа $[(\text{RO})_2\text{POO}]_2^{2-}$, где $R = 8-16$ атомов C . Например, такая мембрана, содержащая Ca -соль эфира, применена для изготовления электрода для определения Ca . Для создания электродов, селективных к анионам, в качестве электродно-активных веществ в жидких мембранах применяют положительно заряженные носители – например, комплексы Ni^{2+} с 1,10-фенантролином. Электроды с жидкими мембранами позволяют проводить прямое потенциометрическое определение некоторых катионов: K^+ , Ca^{2+} , смеси Ca^{2+} и Mg^{2+} и т. д., а также ряда анионов: Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- и т. д. Разработан ряд ИСЭ для определения ионных поверхностно-активных веществ.

Газочувствительные электроды – это сенсоры, объединяющие индикаторный электрод и электрод сравнения. Они имеют газопроницаемую мембрану из пористого гидрофобного пластика для отделения анализируемого раствора от тонкой плён-

ки промежуточного раствора электролита. Он взаимодействует с определяемым газом, при этом изменяется какой-либо параметр промежуточного раствора, например pH, что и фиксирует ионоселективный электрод. Отклик ионоселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в анализируемом газе. Известны электроды для определения SO_2 , HCN, H_2S , CO_2 , NH_3 . Газочувствительные электроды не относятся к истинно мембранным, поскольку через мембрану не протекает электрический ток.

Ферментные электроды – это датчики, в которых ионоселективный электрод покрыт плёнкой, содержащий фермент, способный вызвать реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием веществ (ионов, молекул), на которые реагирует электрод. Существуют электроды для определения глюкозы, мочевины и др.

Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование объединяет способы определения конечной точки титрования (к. т. т.), основанные на зависимости потенциала индикаторного электрода от объёма добавленного титранта. По сравнению с прямыми потенциометрическими измерениями полученные при потенциометрическом титровании данные более точно и правильно характеризуют концентрацию определяемого вещества, поскольку не зависят от его активности.

Кроме того, в методах потенциометрического титрования к электродам применяются менее жёсткие требования в отношении стабильности потенциала и крутизны наклона электродной функции. Электроды, непригодные для прямых потенциометрических измерений, могут отвечать требованиям потенциометрического титрования. Наконец, методы потенциометрического титрования позволяют находить концентрацию определяемого компонента даже в присутствии мешающих ионов, если титрант селективно взаимодействует с определяемым веществом.

Для потенциометрической индикации точки эквивалентности необходимо, чтобы в области к. т. т. потенциал индикаторного электрода изменялся скачкообразно. Обычно процесс титрования включает в себя измерение и запись потенциала индикаторного

электрода после каждого прибавления к анализируемому раствору порции реагента. В начале титрования реагент добавляют большими порциями, а по мере приближения к точке эквивалентности (на это указывает большое изменение потенциала при добавлении реагента) объём порции добавляемого титранта уменьшают.

Вблизи точки эквивалентности изменение ЭДС становится наиболее заметным, так как именно в точке эквивалентности изменение концентрации раствора происходит с наибольшей скоростью. Подобно классической титриметрии с визуальным обнаружением конечной точки титрования, в потенциометрическом титровании находят применение четыре типа химических реакций: протолитические, окислительно-восстановительные, осаждения и комплексообразования.

К этим реакциям предъявляются те же требования, что и в классическом титриметрическом методе:

- скорость реакции должна быть достаточно велика;
- реакция должна протекать количественно в нужном направлении, т. е. должна иметь большую константу равновесия;
- строгая стехиометричность реакции;
- однозначность, т. е. независимо от условий определения продукты реакции должны быть одни и те же;
- отсутствие побочных процессов.

Точность результатов титрования в значительной степени зависит от надёжности фиксирования точки эквивалентности и симметричности кривой титрования. Расчёт результатов определения в потенциометрическом титровании сводится к нахождению эквивалентного объёма $V_{\text{экв}}$. Простейшая обработка экспериментальных данных заключается в построении графика зависимости потенциала индикаторного электрода от объёма добавленного титранта. Эта зависимость может быть представлена в интегральной $E = f(V_{\text{титр}})$ (рис. 9 а) или дифференциальной $dE/dV = f(V_{\text{титр}})$ (рис. 9б) форме. Можно использовать двойное дифференцирование $d^2 E/dV^2 = f(V_{\text{титр}})$ (рис. 9в).

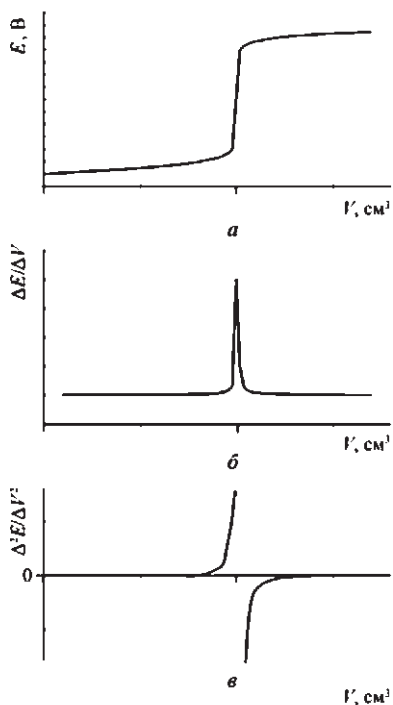


Рис. 9. Кривые потенциометрического титрования:
a – интегральная; *б* – дифференциальная по первой производной;
в – дифференциальная по второй производной

Графические методы позволяют получить точное значение $V_{\text{экв}}$, не содержащее систематической погрешности, для симметричных кривых титрования, когда определяемый ион и титрант взаимодействуют в соотношении 1:1, а отклик индикаторного электрода к этим ионам характеризуется одинаковой крутизной наклона электродной функции. Надёжность фиксирования к. т. т. тем выше, чем больше различие в потенциалах в точке эквивалентности и вблизи неё. Максимальный скачок потенциала в к. т. т. наблюдается при использовании индикаторных электродов, обратимых к обоим ионам титруемой системы.

Вольтамперометрия

Вольтамперометрия включает группу электроаналитических методов, основанных на изучении поляризационных кривых, получаемых с помощью маленького легко поляризуемого электрода, погружённого в анализируемый раствор.

Исторически вольтамперометрия развивается с момента открытия полярографии чешским химиком Ярославом Гейровским в 1920 г. Позже в то же десятилетие Гейровский и его сотрудники применили принцип полярографии для обнаружения конечной точки в титриметрическом анализе; этот метод известен как амперометрическое титрование. В 1959 г. Гейровский был удостоен Нобелевской премии в области химии за открытие и развитие полярографии. Рабочим электродом в установке Гейровского служил капаящий ртутный электрод. Ртуть имеет высокое водородное перенапряжение, поэтому ртутный электрод удобен для изучения процессов, протекающих при отрицательных потенциалах. Поверхность электрода постоянно обновляется в процессе измерения, что исключает загрязнение электрода.

Вольтамперометрические исследования проводятся также с помощью твёрдых электродов, например, из платины и углерода, и используются процессы, протекающие при положительных потенциалах. В вольтамперометрии с линейной развёрткой потенциала (хроноамперометрии) задают линейное изменение потенциала во времени и раствор не перемешивают, так что массоперенос происходит исключительно благодаря диффузии. При циклической вольтамперометрии к электроду прикладывают повторяющиеся импульсы напряжения треугольной формы. Вещества, образующиеся на восходящем участке цикла, исследуются на нисходящем его участке. Такой метод особенно эффективен для изучения механизма электродных реакций путём анализа поляризационных кривых при разных скоростях развёртки потенциала и разных концентрациях раствора.

Существуют и другие виды вольтамперометрии – дифференциальная импульсная и квадратно-волновая, при которых на линейно растущий потенциал налагаются импульсы напряжения разной формы. Эти методы широко используются для определения малых концентраций веществ в растворе. Если в ходе

вольтамперометрического измерения раствор перемешивается, а значит, массоперенос осуществляется одновременно с помощью конвекции и диффузии, то говорят о гидродинамической вольтамперометрии. В этом случае удобно использовать вращающийся дисковый электрод, поскольку экспериментальные вольтамперные кривые можно прямо сопоставить с теоретическими.

Полярография представляет собой чрезвычайно чувствительный метод, позволяющий работать с очень разбавленными растворами и небольшими объёмами. С помощью полярографии можно выявить наличие того или иного вещества в препарате (например, витаминов, гормонов, аминокислот) и определить его истинную концентрацию. Полярографический метод основан на автоматической регистрации силы тока при постепенном увеличении напряжения на электродах, погружённых в исследуемый раствор. По определению одним из этих электродов является капельный ртутный электрод. Основной недостаток полярографии заключается в том, что для интерпретации получаемых результатов требуется значительный опыт, кроме того, побочные эффекты довольно часты и не всегда легко устранимы. В связи с этим полярографический метод не слишком широко применяется в биохимических лабораториях. На рис. 10 представлен простой прибор для записи полярограмм. Капельный ртутный электрод состоит из резервуара с ртутью, переходящего вниз в длинную трубку с капилляром на конце, из которого ртуть капает в исследуемый раствор. Вес столбика ртути подбирается таким образом, чтобы капли ртути образовывались с нужной скоростью; размер капель определяется диаметром капиллярной трубки. Капельный ртутный электрод обычно (но не всегда) является катодом, а слой ртути на дне сосуда с раствором играет роль анода. В усовершенствованных моделях этот слой заменён каломельным электродом, соединённым с раствором солевым мостиком. Изменение разности потенциалов между электродами осуществляется с помощью потенциометра. Сила возникающего при этом тока измеряется гальванометром. Исследуемый раствор не должен содержать кислорода, который может восстанавливаться электролитически и искажать результаты. Поэтому перед началом работы через раствор пропускают какой-либо инертный газ, например азот, а затем изолируют рас-

твор от атмосферы. В этих экспериментах капельный ртутный электрод является рабочим (или индикаторным). Он способен «поляризоваться» (сила тока по мере достижения этим электродом прилагаемого к нему потенциала если и возрастает, то очень незначительно). Поверхность электрода в результате образования ртутных капель постоянно обновляется, и поэтому продукты реакции его не загрязняют. Второй электрод не поляризуемый.

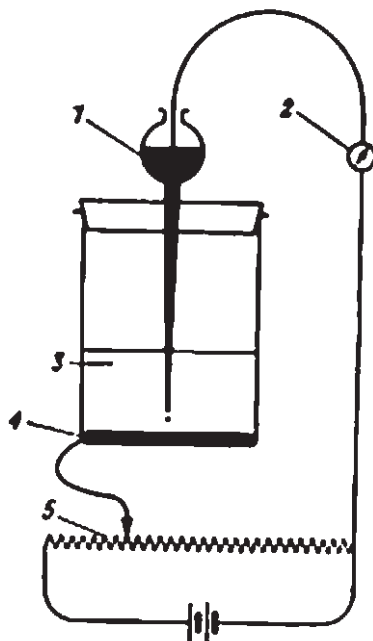


Рис. 10. Простейшая полярографическая цепь:

1 – капельный ртутный электрод; 2 – гальванометр; 3 – исследуемый раствор; 4 – ртутный анод; 5 – потенциометр

Получаемая зависимость силы тока от напряжения называется полярограммой (рис. 11), она может состоять из серии волн.

В начале сила тока очень мала и по мере роста напряжения не возрастает, поскольку происходит зарядка капельного ртутного электрода. Увеличение потенциала до значения, при котором происходит восстановление иона, приводит к тому, что в этой области

небольшое возрастание напряжения сопровождается значительным увеличением силы тока («волна»). Потенциал полуволны является величиной, характерной для данного соединения, и может быть использован для его идентификации. При дальнейшем увеличении напряжения сила тока достигает некоторой постоянной величины, так как все ионы, достигающие электрода, сразу же восстанавливаются. Это так называемый предельный ток, определяемый скоростью диффузии, которая прямо пропорциональна концентрации. Таким образом, после предварительной калибровки прибора с помощью стандартных растворов по высоте волны можно определить концентрацию вещества. Если потенциал продолжает возрастать до такой величины, при которой начинается восстановление другой разновидности ионов, возникает новая волна. По ходу записи на полярограмме часто возникают небольшие колебания, обусловленные изменением поверхности капли ртути, висящей на конце капиллярной трубки.



Рис. 11. Полярограмма:

1 — фона; 2 — электрохимически активного вещества

Достоинствами капающего ртутного электрода являются постоянное обновление поверхности электрода, воспроизводимость площади поверхности и, соответственно, хорошая воспроизводимость полярограмм. Для него характерна также почти идеаль-

ная поляризуемость в широком интервале потенциалов (от +0,4 до -2,5 В, в зависимости от природы фона), что обусловлено высоким перенапряжением выделения водорода на поверхности ртутной капли. Это позволяет изучать и определять вещества, восстанавливающиеся при очень высоких отрицательных потенциалах, что невозможно на электродах из других материалов. Недостатками ртутного капающего электрода являются высокая токсичность ртути и низкий окислительно-восстановительный потенциал. Поэтому ртутный капающий электрод практически неприменим в анодной области потенциалов.

Индикаторные электроды из платины и других благородных металлов, из углеродных материалов (графита, стеклоуглерода, пирографита, углеситалла, пасты из угольного порошка и подходящей связующей органической жидкости) в отличие от ртутного электрода имеют другой потенциал поляризации, и их поверхность во время регистрации полярограммы не возобновляется. Для получения правильных и воспроизводимых результатов следует регенерировать поверхность электродов перед регистрацией каждой вольтамперограммы механическим, химическим или электрохимическим способом. Поверхность электродов из углеродных материалов очищается проще, поэтому их используют чаще, чем платиновый электрод. Ртутные плёночные электроды (РПЭ) получают нанесением на инертную электропроводящую подложку (металлическую – Ag, Au или из подходящего углеродного материала) тонкой плёнки ртути (1–100 мкм), как правило, электролитическим осаждением. Часто используют электроды из углеродных материалов с плёнкой ртути, нанесённой заранее либо полученной совместным электроосаждением определяемых металлов и ртути из одного раствора (*in situ*). Такие электроды называются ртутно-графитовыми (РГЭ). Наряду с твёрдыми электродами из углеродных материалов в электрохимическом анализе широко используются угольнопастовые электроды (УПЭ), отличающиеся простотой, доступностью методики изготовления и удобством практического использования.

Обычно такие электроды представляют собой гомогенизированную смесь (пасту) измельчённого угля или графита с вязкой жидкостью, которая должна удерживать материал электрода

от размывания и обеспечивать его хорошую электропроводность. Кроме того, она не должна смешиваться с водой или другим растворителем. Рабочая область УПЭ составляет $-1,5 \div +0,5$ В в щелочных и $-1,2 \div +0,8$ В в кислых растворах. В качестве связующих можно использовать вазелиновое масло, силиконовые, полихлорированные и фторированные масла, жидкие алканы и др. По сравнению с электродами на основе графита УПЭ обладают наиболее развитой рабочей поверхностью при одних и тех же размерах, они позволяют быстро и многократно проводить измерения. Для упрощения процедуры измерений в последнее время в вольтамперометрии применяют одноразовые электроды.

Амперометрическое титрование

Амперометрия – группа электрохимических методов анализа, основанных на измерении зависимости тока от внешних параметров аналитического процесса (например, от объёма титранта) при постоянном значении поляризации индикаторного электрода. Амперометрия является частным случаем вольтамперометрии. Амперометрические методы подразделяют на прямые и косвенные. Прямая амперометрия используется в тех случаях, когда не требуется селективность, например, в проточных электрохимических детекторах, применяемых в жидкостной хроматографии. Этот вариант амперометрии в данном пособии не обсуждается. В амперометрическом титровании регистрируемым аналитическим сигналом является предельный диффузионный ток, протекающий через раствор в процессе его титрования. Кривая амперометрического титрования отражает зависимость диффузионного тока I_d при постоянном потенциале E_d индикаторного электрода от объёма V добавленного титранта. Значения E_d выбирают по вольтамперограммам (рис. 12).

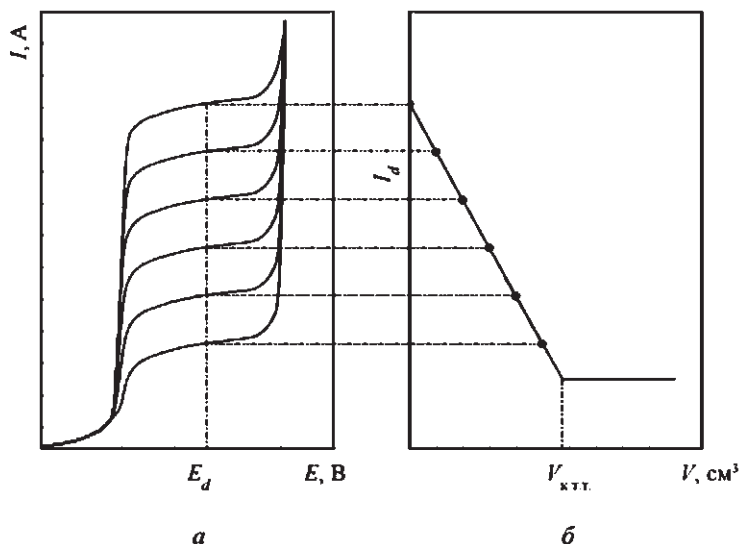


Рис. 12. Вольтамперограммы (а) и кривая титрования (б) электрохимически активного вещества

Обычно кривая состоит из двух линейных участков, пересечение которых соответствует конечной точке титрования. В амперометрическом титровании используют реакции осаждения, комплексообразования и окислительно-восстановительные реакции, отвечающие общим требованиям к реакциям в титриметрии. Форма кривой титрования зависит от того, какое вещество является электрохимически активным: аналит, титрант или продукт реакции. Если продукт реакции электрохимически не активен, то возможны три основных случая:

1. Титрование электрохимически активного вещества электрохимически неактивным титрантом. При этом происходит уменьшение концентрации деполяризатора и силы предельного тока по мере прибавления титранта вплоть до достижения точки эквивалентности, после чего ток практически не меняется (рис. 13а). В качестве примера можно привести использование реакции $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 \downarrow$.

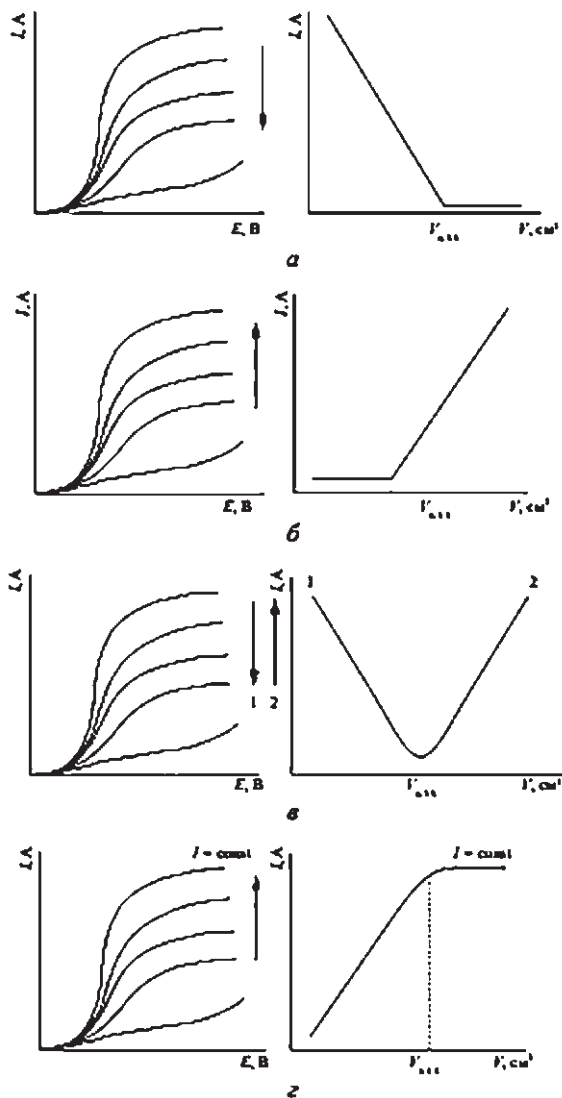


Рис. 13. Взаимосвязь предельного тока на вольтамперограммах и кривых титрования для различных вариантов (а–г) амперометрического титрования (стрелки показывают изменение тока при добавлении титранта)

2. Титрование электрохимически неактивного вещества электрохимически активным титрантом. При этом до достижения точки эквивалентности ток практически не изменяется, а после её прохождения наблюдается увеличение тока (рис. 13б). В качестве примера можно привести использование реакции $\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{BaCrO}_4 \downarrow$.

3. Титрант и аналит электрохимически активны в данной области потенциалов. При титровании сначала происходит уменьшение, а после достижения точки эквивалентности – увеличение тока, протекающего через раствор (рис. 13в). В качестве примера можно привести использование реакции $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{PbCrO}_4 \downarrow$. В случае, если электрохимически активен продукт реакции, а аналит и титрант неактивны, в процессе титрования будет наблюдаться рост тока со стабилизацией на конечном значении, соответствующем точке эквивалентности (рис. 13г).

При последовательном титровании нескольких веществ на кривой наблюдается соответствующее число точек пересечения. В качестве индикаторных электродов, как правило, используют твёрдые электроды из благородных металлов (платины, золота) или углеродных материалов (графита, стеклоуглерода), на которых окисляются многие органические соединения, способные быть титрантами.

Кулонометрический метод анализа

Кулонометрия включает группу методов, основанных на измерении количества электричества, необходимого для электрохимического окисления или восстановления вещества на рабочем электроде.

В основе кулонометрических методов лежат законы электролиза Фарадея:

1. Количество электропревращённого (восстановленного или окисленного) в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

2. Массы различных веществ, выделенных или растворённых при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.

Согласно закону Фарадея масса выделившегося на электроде вещества (g) пропорциональна суммарному количеству затраченного электричества:

$$g = N \cdot M = Q \cdot M/n \cdot F,$$

где N – число молей вещества; M – молекулярная или атомная масса продукта электрохимической реакции; Q – количество электричества в кулонах; n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции; F – число Фарадея.

Количество прошедшего электричества можно измерить, подключая кулонометр последовательно с электрохимической ячейкой. Однако в аналитической практике чаще измеряют ток, а не количество электричества: $I = Q/t$. Поскольку мгновенное значение тока равно dQ/dt , то количество электричества равно интегралу тока по времени:

$$Q = \int_0^t I dt.$$

Измеряя силу тока или количество электричества, можно установить, какое количество вещества вступило в реакцию на электроде, если эта реакция является стехиометрической.

Различают прямую и косвенную кулонометрию (кулонометрическое титрование). Электролиз может быть осуществлён при постоянном, контролируемом потенциале рабочего электрода (потенциостатическая кулонометрия) и при постоянной, контролируемой силе тока (гальваностатическая кулонометрия). Для проведения анализа кулонометрическим методом необходимо, чтобы электролиз протекал со 100 % выходом по току, поэтому должны быть исключены побочные электрохимические и химические процессы: разложение воды, восстановление или окисление примесей, участие материала электрода в электрохимической реакции и др. Выход по току (η) представляет собой отношение количества вещества, выделившегося на электроде в процессе электролиза, к рассчитанному теоретически по закону Фарадея:

$$\eta = \frac{g \cdot n \cdot F}{I \cdot t \cdot M} 100\%.$$

Кулонометрическое титрование

В кулонометрическом титровании определяемое вещество не принимает участия в электрохимической реакции, протекающей непосредственно на электроде. В ходе реакции на электроде

генерируется промежуточный реагент (титрант), стехиометрически реагирующий с определяемым веществом. Реакции промежуточного реагента с определяемым веществом обычно относятся к типу окислительно-восстановительных реакций. Но могут быть и реакциями кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования и осаждения. Удобно вести кулонометрическое титрование при постоянной силе тока, при этом задача определения количества электричества упрощается и сводится к измерению времени, в течение которого достигается конечная точка титрования: $Q = I \cdot t$.

Для фиксирования момента завершения химической реакции между определяемым веществом и кулонометрическим титрантом используют как визуальные (с помощью индикаторов), так и инструментальные методы индикации конечной точки титрования (потенциометрический, амперометрический, спектрофотометрический). Для обеспечения 100% выхода по току в электролизер вводят ~ 1 000-кратное избыточное количество вспомогательного реагента, из которого генерируют титрант, т. е. вспомогательный реагент служит своего рода электрохимическим буфером, препятствующим сдвигу потенциала рабочего электрода до значений, при которых возможны побочные электрохимические реакции. При генерации титранта из воды или рабочего электрода 100% выход по току обеспечен автоматически. Электрогенерация кулонометрических титрантов позволяет использовать неустойчивые реагенты, имеющие высокую реакционную способность. Преимуществом кулонометрического титрования перед классическими титриметрическими методами является то, что титранты не нужно готовить заранее, хранить и стандартизовать. Регулируя силу тока, можно вводить титрант маленькими порциями, что приводит к повышению точности титрования. Примерами кулонометрических титрантов являются электрогенерированные галогены (Cl_2 , Br_2 , I_2), применяемые для определения широкого круга как неорганических, так и органических веществ. При определении органических соединений они вступают в реакции окисления, присоединения по кратным связям, электрофильного замещения, что существенно расширяет круг определяемых соединений.

В методе кулонометрического титрования имеется пять возможных источников погрешностей: 1) изменение силы тока в про-

цессе электролиза; 2) отклонение течения процесса от 100% выхода по току; 3) погрешности измерения силы тока; 4) погрешности в измерении времени; 5) индикаторная погрешность титрования, обусловленная несовпадением точки эквивалентности и конечной точки титрования. Последнее характерно для всех титриметрических методов. Обычные приборы позволяют поддерживать постоянное значение силы тока в пределах 0,2–0,5% отн., применение более сложных приборов позволяет снизить эту величину до 0,01% отн. Таким образом, погрешности, возникающие за счёт флуктуации силы тока, обычно невелики. Хотя учёт случайных погрешностей, связанных с возможным нарушением хода электродного процесса, затруднителен, отклонение от 100% выхода по току обычно не является фактором, определяющим точность кулонометрического титрования. Измерение силы тока можно провести очень точно. Даже небольшие токи нетрудно измерить с погрешностью не более 0,01%. Погрешность при измерении времени часто является фактором, лимитирующим точность результатов кулонометрического титрования. Однако электрохронометры высокого качества позволяют снизить погрешность измерения времени до 0,1% отн. или ниже. Таким образом, измерения силы тока и времени в процессе кулонометрического титрования осуществляются с той же или более высокой точностью, как и измерения объёма титранта и его концентрации в классических титриметрических методах, особенно если при титровании расходуются малые количества титранта. Однако часто точность результатов кулонометрического титрования лимитируется не погрешностями измерения силы тока или времени, а величиной индикаторной погрешности титрования. В этом случае с точки зрения точности классические титриметрические и кулонометрические методы титрования эквивалентны.

В заключение этого раздела следует отметить, что отсутствие необходимости проводить градуировку приборов или стандартизацию растворов делает кулонометрию абсолютным, безталонным методом. Это один из трёх безталонных методов анализа наряду с гравиметрией и электрогравиметрией. Однако кулонометрия обладает ещё и очень высокой чувствительностью. Метод прямой кулонометрии позволяет определять до 10^{-9} г вещества, погрешность

метода составляет $\leq 0,5\%$. Методом кулонометрического титрования можно определять ~ 65 элементов и их соединений.

Наиболее важными областями практического применения метода является контроль качества природных, питьевых, сточных и особо чистых вод, качества пищевых продуктов и лекарственных препаратов. Созданы современные автоматические установки для кулонометрического титрования. Одной из современных тенденций развития данного варианта кулонометрии является миниатюризация конструкции электрохимических ячеек, что позволяет значительно уменьшить объём анализируемых растворов, сократить время проведения анализа примерно в 100 раз и определять нанограммовые количества вещества.

Кондуктометрический метод анализа

Способность проводить электрический ток является одним из важнейших физикохимических свойств водных растворов электролитов. Электропроводность растворов зависит от концентрации и природы присутствующих заряженных частиц (простых и сложных ионов, коллоидных частиц). Поэтому измерение электропроводности может быть использовано для количественного определения химического состава растворов.

Кондуктометрический метод анализа – это метод, основанный на измерении электропроводности (электрической проводимости) растворов.

Кондуктометрический метод изучает зависимости между проводимостью раствора и концентрацией ионов в этом растворе. Электрическая проводимость (или электропроводность раствора электролита) является результатом диссоциации растворённого вещества и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения. В электрическом поле движущиеся в растворе ионы испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя и окружающих противоположно заряженных ионов. Это так называемые релаксационный и электрофоретический эффекты.

Результатом такого тормозящего действия является сопротивление раствора прохождению электрического тока. Электропроводность раствора определяется в основном числом, скоростью (подвижностью) мигрирующих ионов, количеством переносимых ими зарядов и зависит от температуры и природы

растворителя. Различают удельную χ и эквивалентную λ электропроводность раствора. Удельная электропроводность ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) – это электропроводность 1 см^3 раствора, находящегося между электродами площадью 1 см^2 каждый, расстояние между которыми равно 1 см . Эквивалентная электропроводность ($\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{эkv}^{-1}$) – это электропроводность раствора, содержащего 1 эквивалент электролита, измеренная при расстоянии между электродами 1 см . Удельная и эквивалентная электропроводность связаны между собой уравнением $\lambda = (1000/C)\chi$. Метод может быть реализован в варианте прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования.

Прямой кондуктометрический метод анализа

Методы прямой кондуктометрии основаны на зависимости электрической проводимости от концентрации. Используя стандартные растворы электролита, строят градуировочный график зависимости электрической проводимости раствора от концентрации электролита. Затем определяют электрическую проводимость анализируемого раствора и по графику находят его концентрацию. Несмотря на высокую точность и простоту прямой, кондуктометрический метод анализа не нашёл широкого применения в практике аналитических лабораторий. Это связано с тем, что метод не является специфичным, т. к. измеряемая электрическую проводимость величина является суммой электрических проводимостей всех ионов, присутствующих в растворе. Поэтому даже малейшие примеси изменяют значение электрической проводимости и искажают результаты. Однако метод широко применяется для целей автоматизации контроля в различных непрерывных химических производствах.

Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование основано на использовании химической реакции, в результате которой происходит заметное изменение электропроводности раствора. При проведении кондуктометрического титрования для получения резкого излома на кривых титрования следует учитывать эффект разбавления. Его можно свести к минимуму, титруя большой объём разбавленного раствора в ячейке концентрированным раствором

титранта из микробюретки. Для получения надёжных результатов при кондуктометрическом титровании следует иметь в виду, что удельная электропроводность, изменяющаяся в процессе химической реакции, является аналитическим сигналом, зависящим от многих факторов, которые надо учитывать. Это константы образования (диссоциации) всех участников реакции, константы автопротолиза растворителя, подвижности ионов, ионная сила раствора. Использование неводных растворителей значительно расширяет возможности кондуктометрического метода анализа. Правильным подбором титранта и растворителя создают благоприятные условия для титрования, при которых получается кривая титрования с резким изломом и относительно небольшая погрешность определения его конечной точки. Кондуктометрическое титрование обладает рядом достоинств: возможно дифференцированное титрование смесей ряда кислот или оснований, титрование мутных и окрашенных растворов. Нижний предел определяемых концентраций 10^{-4} моль/дм³, погрешность определения около 2 %.

Высокочастотное титрование

Токи, имеющие частоту порядка мегагерц и десятков мегагерц, называют токами высокой частоты. При таких частотах в растворе начинают играть роль эффекты молекулярной (деформационной) и ориентационной поляризации. Под действием электрического поля электроны любой молекулы будут оттягиваться в сторону положительного электрода, а ядра – в сторону отрицательного. Это явление получило название молекулярной (деформационной) поляризации. Полярные молекулы в электрическом поле обладают также ориентационной поляризацией, стремящейся ориентировать дипольные молекулы вдоль поля. Поляризация обоих типов вызывает кратковременный электрический ток (ток смещения). Кроме того, поляризация молекул приводит к существенному изменению диэлектрической и магнитной проницаемости раствора. Это открывает возможности следить за изменением в составе раствора, например при титровании, по изменению проводимости и ёмкости или по изменению проводимости и индуктивности. Установки для высокочастотного титрования во многом отличаются от установок

обычной низкочастотной кондуктометрии. Ячейка с анализируемым раствором помещается или между пластинками конденсатора (конденсаторная ячейка), или внутри индукционной катушки (индуктивная ячейка) (рис. 14).

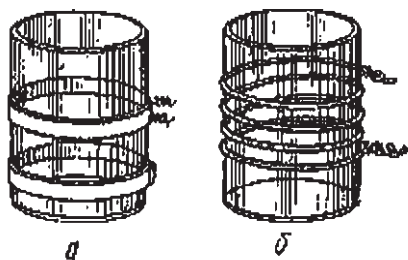


Рис. 14. Типы ячеек для высокочастотного титрования:
а – подключается к генератору в качестве ёмкости; б – в качестве индуктивности

В ячейках высокочастотного титрования электроды не соприкасаются с исследуемым раствором. Это существенное достоинство метода.

Кондуктометрические методы характеризуются: высокой экспрессностью, простотой, доступностью измерительных приборов, удобством работы, достаточной точностью. Прямые кондуктометрические измерения имеют погрешность 1–2%, при соблюдении специальных условий она снижается до 0,2%. Погрешность кондуктометрического титрования без термостатирования растворов ± 2 –3%. Термостатирование растворов существенно увеличивает точность метода.

Электрогравиметрический метод анализа

Электрогравиметрия (ЭГМ) является разновидностью гравиметрии. Особенность ЭГМ заключается в осаждении определяемого элемента путём электролиза на предварительно взвешенном электроде. О массе элемента в растворе судят по увеличению массы электрода после электролиза.

ЭГМ применяют для определения металлов из растворов, в которых они присутствуют в виде ионов. При электролизе катионы перемещаются к катоду, выделяясь на нём в виде металлов.

Только очень немногие металлы осаждаются на аноде. К ним относятся, например, Mn и Pb, окисляющиеся в процессе электролиза до MnO_2 и PbO_2 .

ЭГМ применяют для определения металлов, дающих плотные осадки на электроде, не осыпающиеся при промывании, высушивании и взвешивании. Кроме того, ЭГМ применяют только в тех случаях, когда осаждение определяемого металла не сопровождается соосаждением других металлов или примесей. Электроды, применяемые в ЭГМ, должны отвечать следующим требованиям:

- 1) быть химически инертными;
- 2) хорошо удерживать образующиеся осадки;
- 3) иметь как можно меньшую массу и как можно большую поверхность;
- 4) не препятствовать перемешиванию раствора.

Всем этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяют платиновые сетчатые электроды. Анодом в большинстве случаев служит платиновая проволока, согнутая в спираль.

Для проведения ЭГМ два платиновых электрода погружают в стакан с анализируемым раствором, подсоединяют электроды к внешнему источнику тока и проводят электролиз. При прохождении тока через раствор электролита происходят процессы восстановления и окисления соответствующих веществ на электродах. Связь между количествами веществ, участвующих в электродных процессах, и количеством электричества Q ($Q = I \cdot t$) через цепь за время электролиза t при токе I устанавливается законами Фарадея.

При прохождении через раствор электрического тока на электродах выделяются продукты электролиза, что приводит к возникновению в системе ЭДС обратной внешней ЭДС источника тока. Это явление называется электрохимической поляризацией, а возникающая обратная ЭДС – ЭДС поляризации. Её можно заметно уменьшить, прибавляя так называемые деполаризаторы, т. е. вещества, разрезающиеся прежде, чем ионы, которые разрезались бы в их отсутствие.

Таким образом, чтобы электролиз мог происходить, необходимо приложить к электродам напряжение, превышающее ЭДС

поляризации. Наименьшее напряжение, которое необходимо приложить к электродам для того, чтобы вызвать непрерывный электролиз данного электролита, называется его напряжением разложения E_p . E_p должно быть больше ЭДС гальванического элемента на величину перенапряжения. Величина перенапряжения зависит от:

- 1) плотности;
- 2) состояния поверхности электрода: на гладком электроде η больше, чем на шершавом, так как при одинаковой силе тока приходящаяся на единицу поверхности плотность тока больше;
- 3) температуры: повышение температуры уменьшает η ;
- 4) природы электрода и различных примесей в растворе.

При электролизе нужно учитывать также силу тока в цепи. Чем больше I тем больше в единицу времени на поверхности электрода выделится определяемого металла. Следовательно, тем быстрее закончится электролиз и анализ в целом.

Однако осадок может получиться рыхлым (губчатым), не прочно связанным с электродом. Причина этого в том, что скорость разрядки ионов определяемого металла становится больше скорости их подвода к электроду. Поэтому раствор около катода начинает настолько обедняться ионами, что на катоде начинает восстанавливаться водород, пузырьки которого разрыхляют осадок. Введение комплексообразующих компонентов предотвращает выделение водорода и способствует получению прочных однородных осадков металлов.

Многие металлы, например Zn, Sn, Pb, при низких плотностях тока выделяются в виде непрочного слоя. Предполагается, что причина этого – присутствие в электролите растворённого кислорода и примесей окислителя.

Условия электролиза должны быть выбраны так, чтобы происходило выделение только одного металла, а не их смеси, и чтобы выход по току составлял 100%. После электролиза электроды промывают несколько раз дистиллированной водой, не отключая электроды от источника тока, затем сушат и точно взвешивают. По разности масс электродов, без осадка и с ним, находят массу определяемого вещества в растворе. Внутренний электролиз ЭГМ можно выполнить в накоротко замкнутом гальваническом элемен-

те. При этом не требуется внешнего источника тока, так как осадок выделяется за счёт энергии гальванического элемента. Такой вариант ЭГМ называют внутренним электролизом.

Лабораторные работы

Лабораторная работа 2.1. Определение содержания железа в растворе в присутствии хрома и никеля

Цель: определение содержания железа в растворе в присутствии хрома и никеля. Повторение знаний и закрепление навыков потенциометрического титрования.

Теоретическая часть

Определение основано на титровании двухвалентного железа раствором дихромата калия: $6\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$. Точку эквивалентности находят по резкому изменению потенциала от одной капли раствора дихромата калия.

Практическая часть

Приборы и реактивы: вольтметр, платиновый индикаторный электрод, хлоридсеребряный электрод сравнения, соль мора (0,05 н раствор), дихромат калия (0,05 н раствор), хлорид никеля (II), 0,1 моль/дм³ раствор, хлорид хрома (III), 0,1 моль/дм³ раствор, кислота серная (1: 4).

Ход работы

1. Установление точной концентрации раствора соли Мора. Помещают в стакан для титрования 5,0 см³ раствора соли железа (II) (соль Мора), по 5,0 см³ растворов солей хрома и никеля, 10 см³ серной кислоты (1: 4), доводят объём раствора до 60–100 см³ дистиллированной водой. Опускают электроды в раствор и при постоянном перемешивании (с помощью магнитной мешалки) измеряют ЭДС после прибавления очередной порции титранта. Если изменение потенциала между соседними моментами титрования меньше 10 мВ, то прибавление раствора титранта можно вести по 1,0 см³. Когда разница в значениях потенциала между соседними определениями станет больше 10 мВ, раствор дихромата калия прибавляют порциями по 0,5 см³. После того как указанная

разница потенциалов превысит 20 мВ, раствор дихромата калия прибавляют порциями по 0,1 см³. После достижения точки эквивалентности (резкий скачок потенциала от одной капли титранта) прибавление раствора дихромата калия продолжают по 0,1 см³ и больше, учитывая разницу между соседними величинами потенциалов. Заканчивают титрование, зарегистрировав несколько точек после конца скачка на кривой титрования.

2. Определение содержания железа (II) в контрольной задаче. Определение содержания железа (II) в контрольной задаче проводят по той же методике. Содержание железа (m_{Fe}) в граммах вычисляют по формуле:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{(N \cdot V)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{э(Fe)}}}{1000},$$

где N , V – нормальная концентрация и объём титранта в точке эквивалентности, моль-экв/дм³, см³ соответственно; $M_{\text{э(Fe)}}$ – молярная масса эквивалента железа, г/моль-экв. Результаты титрования заносят в таблицу (табл. 5).

Таблица 5

Объём V ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), см ³	E , мВ	ΔV , см ³	ΔE , мВ	$\Delta E/\Delta V$, мВ/см ³

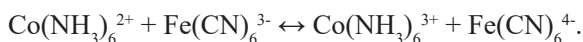
В отчёте приводят интегральные и дифференциальные кривые титрования, точную концентрацию раствора соли Мора, массу железа в контрольной задаче и относительную погрешность определения.

Лабораторная работа 2.2. Определение содержания кобальта (II) в растворе

Цель: определение содержания кобальта в растворе. Повторение знаний и закрепление навыков потенциометрического титрования.

Теоретическая часть

Определение кобальта (II) методом окислительно-восстановительного потенциометрического титрования основано на реакции окисления аммиачных комплексных ионов кобальта (II) гексацианоферратом (III) калия в аммиачной среде:



Аммиачный комплекс кобальта (III) имеет ярко-вишнёвую окраску, интенсивность которой возрастает по мере приближения к точке эквивалентности. Поэтому данная работа является характерным примером, показывающим преимущества потенциометрической индикации конечной точки титрования по сравнению с использованием индикаторов. Точку эквивалентности находят по резкому изменению потенциала от одной капли раствора титранта.

Практическая часть

Приборы и реактивы: вольтметр, платиновый индикаторный электрод, хлоридсеребряный электрод сравнения, сульфат кобальта (II) (0,05 н раствор), гексацианоферрат (III) калия (0,05 н раствор), аммиачный буферный раствор с pH 10.

Ход работы

1. Установление точной концентрации раствора кобальта (II).

Помещают в стакан для титрования 5,0 см³ раствора соли кобальта (II), 25 см³ аммиачного буферного раствора с pH 10, доводят объём раствора до 60–100 см³ дистиллированной водой.

В раствор опускают электроды и при постоянном перемешивании (с помощью магнитной мешалки) измеряют ЭДС после прибавления очередной порции раствора. Если изменение потенциала между соседними точками титрования меньше 10 мВ, то прибавление раствора титранта можно вести по 1,0 см³. Когда разница в значениях потенциала между соседними определениями станет больше 10 мВ, то раствор гексацианоферрата (III) калия прибавляют порциями по 0,5 см³.

После того как указанная разница потенциалов превысит 20 мВ, раствор гексацианоферрата (III) калия прибавляют порциями по 0,1 см³. После достижения точки эквивалентности (резкий скачок потенциала от одной капли титранта) прибавление раствора гексацианоферрата (III) калия продолжают по 0,1 см³ и больше, учитывая разницу между соседними величинами потенциалов. По данным потенциометрического титрования рассчитывают точную концентрацию раствора кобальта (II).

2. Определение содержания кобальта (II) в контрольной задаче.

Определение содержания кобальта (II) в контрольной задаче проводят по той же методике. Содержание кобальта (m_{Co}) в граммах вычисляют по формуле:

$$m_{\text{Co}} = \frac{(N \cdot V)_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]} \cdot M_{\text{э}(\text{Co})}}{1000},$$

где N , V – нормальная концентрация и объём титранта в точке эквивалентности, моль-экв/дм³, см³ соответственно; $M_{\text{э}(\text{Co})}$ – молярная масса эквивалента кобальта, г/моль-экв.

Форма записи результатов титрования представлена в табл. 6.

Таблица 6

Объём $V(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])$, см ³	E , мВ	ΔV , см ³	ΔE , мВ	$\Delta E/\Delta V$, мВ/см ³

В отчёте приводят интегральные и дифференциальные кривые титрования, точную концентрацию раствора кобальта (II), массу кобальта (II) в контрольной задаче и относительную погрешность определения.

Лабораторная работа 2.3. Ионметрическое определение ионов кальция в водопроводной воде с использованием кальцийселективного электрода

Цель: определение содержания ионов кальция в водопроводной воде. Ознакомление методом ионметрического определения ионов в растворе.

Теоретическая часть

Измерение содержания иона кальция (Ca^{2+}) имеет особое значение для определения жёсткости воды. Природная вода из-за наличия в ней различных растворимых солей Ca^{2+} и Mg^{2+} (преимущественно гидрокарбонатов, сульфатов, хлоридов) обладает так называемой «жёсткостью». Жёсткая вода придаёт ощущение жёсткости шерсти и шерстяным изделиям, приводит к неприятному вкусу сваренным в ней продуктам. Жёсткая вода непригодна для питания паровых котлов и применения в химической технологии, а также для других технических целей, например, для затворения глин в производстве керамики или бетонных смесей в производстве железобетонных конструкций. Поэтому определение

жёсткости воды и её своевременное устранение имеет большое практическое значение. Кальцевую жёсткость воды можно установить методами фотометрии пламени или ионометрии (потенциометрический анализ) с ионоселективным электродом на ион кальция. Общую жёсткость воды определяют методом комплексонометрического титрования. За единицу общей жёсткости воды принят один ммоль эквивалентов солей магния, кальция, содержащихся в 1 л воды. Разность значений общей и кальциевой жёсткости даёт величину магниевой жёсткости, обусловленной содержанием ионов магния в воде.

Различают природную воду очень мягкую с общей жёсткостью до 1,5 ммоль/л; мягкую – от 1,5 до 4 ммоль/л; средней жёсткости – от 4 до 8 ммоль/л; жёсткую – от 8 до 12 ммоль/л; очень жёсткую – свыше 12 ммоль/л. Особой жёсткостью отличается морская и океанская вода. Например, кальциевая жёсткость воды в Чёрном море составляет 12 ммоль/л, магниевая – 53,5 ммоль/л, а общая – 65,5 ммоль/л. В Каспийском море эти величины равны 34,4; 30,0 и 66,4 ммоль/л. В океане средняя жёсткость – 22,5; 108; 130,5 ммоль/л. В соответствии с ГОСТом жёсткость воды хозяйственно-питьевых водопроводов не должна превышать 7 ммоль/л. Измерение концентрации Ca^{2+} -иона можно провести методом стандартной серии путём измерения ЭДС (E , мВ) гальванического элемента, составленного из кальцийселективного электрода, и хлорсеребряного электрода сравнения. Содержание Ca^{2+} -иона находят по градуировочному графику зависимости $E = f(p\text{Ca})$. Ионоселективный электрод (ИСЭ) на ион кальция имеет мембрану, пропитанную в качестве жидкого ионита кальциевой солью алкилфосфорной кислоты, растворённую в диалкилфенилфосфонате. Внутренний раствор – CaCl_2 . Электрод имеет нернстовскую электродную функцию в интервале $p\text{Ca}$ от 1 до 6. Рабочий интервал pH исследуемого раствора составляет 4,5–8,0. Электрод обладает высокой селективностью, и определению практически не мешают значительные количества ионов Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и др.

Практическая часть

Приборы и реактивы: стандартный раствор CaCl_2 (0,1М), пипетка объёмом 5 см³, 2 шт., колба мерная объёмом 50 см³ 4 шт., стакан объёмом 50 см³ 5шт., рН-метр-иономер, индикаторный Са-селективный электрод (ИЭ), хлоридсеребряный электрод сравнения (ЭС), водопроводная вода.

Ход работы

1. Подготовьте серию стандартных (градуировочных) растворов методом последовательного разбавления исходного стандартного 0,1 М раствора CaCl_2 . Для этого в химический стакан с надписью « 10^{-1} » налить из склянки исходный стандартный раствор приблизительно на 2/3 вместимости стаканчика. Раствор с $c(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-2}$ моль/л готовят в мерной колбе на 50 мл с этикеткой «0,01». Для этого из исходного 0,1 М раствора отбирают аналитической пипеткой на 5 мл аликвотную часть, переносят её в колбу на 50 мл и разбавляют дистиллированной водой до риски. В результате получают стандартный 0,01 М раствор, который переливают в стаканчик с этикеткой « 10^{-2} ». Из этого раствора отбирают пипеткой на 5 мл аликвотную часть и снова разбавляют в колбе на 50 мл, получая 0,001 М раствор, который переливают в стаканчик с надписью « 10^{-3} ». Аналогичным образом из этого раствора получают 0,0001 М раствор в стаканчике « 10^{-4} », а из него 0,00001 М раствор в стаканчике « 10^{-5} ».

2. Подготовьте электроды к измерениям. Для этого необходимо снять полиэтиленовые колпачки с индикаторного Са-селективного электрода (ИЭ) и хлорсеребряного (ЭС) электрода, промыть ЭС и ИЭ в стаканчике с дистиллированной водой и высушить фильтровальной бумагой.

3. Измерьте значение E (мВ) в каждом растворе стандартной серии и исследуемом растворе (водопроводной воде). Для этого необходимо поместить стаканчик с раствором стандартной серии на подставку и погрузить в него электродную пару ИС+ЭС так, чтобы оба электрода не касались стенок и дна стаканчика. Измерения начинают от самого разбавленного раствора « 10^{-5} » до самого концентрированного « 10^{-1} », заканчивая измерения испытуемым раствором. Измерения проводят с помощью рН-метр-иономера, откалиброванного (преподавателем!), и после инструкции преподавателя о правилах пользования и измерения прибором.

4. Замените исследованный раствор на следующий. При смене раствора поднимите держатель с электродами, промойте электроды в стаканчике с дистиллированной водой, высушите электроды фильтровальной бумагой и погрузите электродную пару в новый раствор. Измерьте E раствора, повторив действия, предусмотренные п. 3, и занесите данные в таблицу. Аналогично проведите измерения в остальных растворах, закончив измерения контрольным раствором – минеральной водой.

5. После окончания измерений мембрану ИЭ тщательно промойте дистиллированной водой, наденьте предохранительные колпачки на ИЭ и ЭС закройте, электроды погрузите в стаканчик с дистиллированной водой.

6. Постройте градуировочный график в зависимости E от pCa . По градуировочному графику определите предел обнаружения Ca^{2+} -иона как значение ($pCa_{п.о.}$), при котором нарушается линейная зависимость $E = f(pCa)$.

7. С помощью градуировочного графика (рис. 15) определите содержание кальций-ионов в исследуемом растворе: $c_x(Ca) = 10^{-pCa}$, моль/дм³; $T_x(Ca) = c_x(Ca) \cdot M(Ca)$, г/дм³.

8. Оформите отчёт о проделанной лабораторной работе, сделайте вывод о полученном результате анализа и проверьте отчёт у преподавателя.

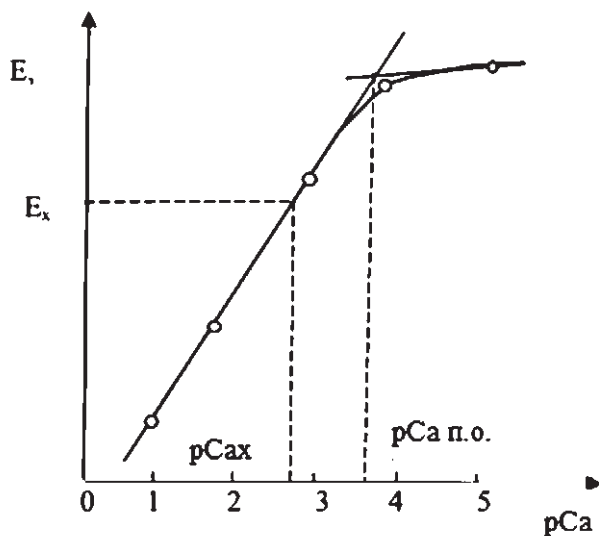


Рис. 15. Градуировочный график $E = f(pCa)$

Контрольные вопросы

1. На чём основаны потенциометрические методы анализа?
2. В чём состоит сущность метода прямой потенциометрии?
3. Какова сущность потенциометрического титрования? Каковы его достоинства и недостатки?
4. Как классифицируют электроды по механизму возникновения потенциала?
5. Какие функции выполняют индикаторные электроды и электроды сравнения?
6. Какая зависимость выражается уравнением Нернста?
7. Как возникает потенциал мембранных электродов? Как он связан с активностью потенциалопределяющих ионов?
8. По каким принципам производят выбор индикаторных электродов для метода потенциометрического титрования?
9. Какая величина является аналитическим сигналом в потенциометрических методах?

10. Почему измерение ЭДС гальванического элемента необходимо проводить в отсутствие тока в цепи? Почему её нельзя измерить обычным вольтметром?

11. Как устанавливают точку эквивалентности в потенциометрическом титровании? В чём достоинства того или иного метода?

12. Когда целесообразно применять метод Грана для установления точки эквивалентности?

13. Как определить потенциал индикаторного электрода в точке эквивалентности?

14. Чем объясняется происхождение скачка на кривых потенциометрического титрования?

15. Что такое равновесный потенциал?

16. Как измерять потенциал индикаторного электрода, чтобы его можно было приравнять равновесному?

17. Каковы общие свойства мембран, используемых для изготовления ионоселективных электродов?

18. Чем обусловлена высокая селективность твёрдых кристаллических мембран?

19. Какой вид имеют кривые потенциометрического титрования?

20. Какой электрод называют индикаторным, а какой электродом сравнения? Какие требования к ним предъявляют?

21. Приведите примеры индикаторных электродов и электродов сравнения, используемых в потенциометрии.

22. Что такое ионоселективные электроды и какие их виды известны? Каков принцип их работы?

23. Каковы основные характеристики ионоселективных электродов?

24. Каковы способы определения конечной точки титрования? Назовите основные требования к индикаторному электроду и электроду сравнения.

25. Какие факторы влияют на величину скачка потенциала?

26. Напишите и проанализируйте уравнение Никольского. Какой метод количественного анализа называется кулонометрией?

27. Какие законы лежат в основе кулонометрии?

28. В чём различие методов прямой кулонометрии и кулонометрического титрования?

29. Приведите принципиальную схему установки для кулонометрического титрования.

30. По какому закону изменяется сила тока в ходе прямого кулонометрического определения? Приведите примеры прямых кулонометрических определений.

31. Назовите наиболее распространённые способы фиксирования точки эквивалентности в кулонометрическом титровании.

32. Укажите достоинства и недостатки кулонометрических методов анализа.

33. Измерение какого свойства лежит в основе кондуктометрического анализа? В каких единицах это свойство измеряется и с помощью каких устройств?

34. Как практически определяют концентрацию методом прямой кондуктометрии? Почему в основном используется графический путь решения? Какой вид имеет градуировочный график?

35. Какие определения невозможно выполнить методом прямой кондуктометрии: а) определение качества дистиллированной воды; б) содержания натрия и калия в морской воде; в) общего содержания примесей в технической серной кислоте; г) общего содержания солей в минеральных водах? Ответ поясните.

36. Какие из перечисленных достоинств следует отнести к методу кондуктометрического титрования: а) высокая точность; б) высокая чувствительность; в) возможность титрования мутных и окрашенных растворов; г) возможность анализа смесей двух веществ без предварительного разделения; д) возможность титрования в присутствии посторонних электролитов?

37. Какие виды кондуктометрии используются в анализе?

38. Что лежит в основе полярографического метода анализа? Какие существуют разновидности полярографии?

39. Каковы достоинства и недостатки ртутного капельного электрода и платинового вращающегося электрода?

40. Какие электроды сравнения используются в полярографии?

41. Для чего необходим в полярографии фоновый электролит?

42. Каковы возможности полярографии при анализе отдельных веществ и их смесей?

43. Какова сущность и теоретические основы амперометрического титрования?

44. Что общего и какие различия между амперометрическим титрованием и полярографией?

45. Какие вещества можно определить амперометрическим титрованием?

46. Типы кривых амперометрического титрования.

Упражнения и задачи

1. Вычислите электродный потенциал медного электрода, опущенного в раствор соли меди с концентрацией Cu^{2+} , равной 0,1 моль/л; $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^\circ = 0,34 \text{ В}$.

2. Рассчитайте концентрацию NH_4VO_3 в анализируемом растворе, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора NH_4VO_3 0,1 моль-экв/л раствором FeSO_4 были получены следующие данные:

$V(\text{мл})$	10,0	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0
$E(\text{мВ})$	730	700	680	650	550	500	480	470.

3. Сопротивление ячейки с 0,1 моль-экв/л раствора NaCl равно 46,8 Ом. Площадь каждого электрода 1,50 см^2 , а расстояние между ними 0,75 см. Определите удельную и эквивалентную электрическую проводимость.

4. При кондуктометрическом титровании 50 мл раствора HCl 0,01 моль-экв/л NaOH были получены следующие данные:

$V(\text{NaOH, мл})$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$\kappa \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$	1,50	1,09	0,67	0,63	0,99	1,35.

Рассчитайте концентрацию HCl по данным кондуктометрического титрования.

5. На полное восстановление цинка в кулонометрии понадобилось 26 мин при силе тока 100 мА. Определите содержание (г) и концентрацию (моль/л) цинка в растворе, если на кулонометрический анализ было взято 10 мл раствора.

6. На кулонометрическое титрование 10 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ йодом, генерируемым в кулонометрической ячейке, понадобилось 22 мин при силе тока 300 мА. Определите количество затраченного электричества и молярную концентрацию эквивалента раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

7. При полярографировании стандартных растворов соли цинка определено:

$C_{Zn^{2+}}, \%$	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
$h, \text{ мм}$	8,0	14,0	22,0	28,0	37,0.

Вычислите содержание цинка в анализируемом растворе методом калибровочного графика, если высота полярографической волны (h) раствора 25,0 мм.

8. Определите содержание (г) Fe^{2+} в навеске исследуемого вещества, если после проведения амперометрического титрования раствором 0,01 моль-экв/л $K_2Cr_2O_7$ с титром по $Fe^{2+} 2,8 \cdot 10^{-4}$ г/мл получены следующие результаты:

$V_{K_2Cr_2O_7}, \text{ мл}$	0,00	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
$I, \text{ мкА}$	120	80	60	40	20	10	10	10.

Тестовые задания

1. Электрохимические методы основаны:
 - 1) на применении электрохимических реакций;
 - 2) на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом;
 - 3) на использовании веществом электромагнитного излучения;
 - 4) нет верного ответа.
2. В состав электрохимической ячейки входят:
 - 1) два электрода;
 - 2) один электрод;
 - 3) четыре электрода;
 - 4) пять электродов.
3. В электрохимической ячейке без жидкостного соединения:
 - 1) электроды помещены в разные растворы;
 - 2) электроды помещены в один раствор;
 - 3) электроды помещены в раствор сахара;
 - 4) электроды помещены в дистиллированную воду.
4. В электрохимической ячейке с жидкостным соединением:
 - 1) электроды помещены в один раствор;
 - 2) электроды помещены в разные растворы, которые контактируют через солевой мостик;
 - 3) электроды помещены в раствор хлорида кобальта (II);
 - 4) нет верного ответа.

5. Электрохимическим методом, не связанным с протеканием электродных реакций, называется:

- 1) вольтамперометрия;
- 2) электрогравиметрия;
- 3) кулонометрия;
- 4) кондуктометрия.

6. По способу применения электрохимические методы классифицируют на:

- 1) прямые;
- 2) обратные;
- 3) заместительные;
- 4) косвенные.

7. Индикаторные электроды электрохимической ячейки изготовлены из:

- 1) золота;
- 2) натрия;
- 3) калия;
- 4) лития.

8. Индикаторный электрод – это:

1) электрод, потенциал которого не зависит от концентрации вещества;

2) электрод, потенциал которого зависит от концентрации вещества и состава раствора;

3) электрод, потенциал которого зависит от природы растворителя;

4) нет верного ответа.

9. Электрод сравнения – это:

1) электрод, который изменяет потенциал с изменением состава раствора;

2) электрод, который должен обладать постоянным потенциалом и не зависит от состава раствора;

3) электрод, который обладает высоким электрическим сопротивлением;

4) электрод, изготовленный из графита.

10. Потенциометрия основана на измерении:

1) зависимости электродного потенциала от активности определяемого иона;

- 2) силы диффузионного тока;
- 3) электропроводности;
- 4) количества электричества.

11. Ионоселективные электроды – это чувствительные полупроводники, потенциалы которых:

- 1) обратно пропорционально зависят от активности определяемого иона в растворе;
- 2) линейно зависят от активности иона в растворе;
- 3) не зависят от активности иона в растворе;
- 4) линейно зависят от \lg активности определяемого иона в растворе.

12. Стекланный pH-чувствительный электрод используется для определения:

- 1) окислительно-восстановительного потенциала раствора;
- 2) константы растворимости осадка;
- 3) pH исследуемого раствора;
- 4) концентрации хлоридов в растворе.

13. В прямой потенциометрии используются следующие методы расчёта концентрации:

- 1) метод сравнения со стандартом;
- 2) метод градуировочного графика;
- 3) метод добавок;
- 4) кривая титрования.

14. Потенциометрическое титрование используется для:

- 1) определения объёма растворителя;
- 2) определения точки эквивалентности в процессе титрования;
- 3) определения концентрации титранта;
- 4) подбора индикатора.

15. Потенциал полуволны может быть использован:

- 1) в количественном анализе;
- 2) в качественном анализе;
- 3) в оптических методах;
- 4) в биологическом методе.

16. В прямой потенциометрии определение концентрации вещества проводят:

- 1) методом градуировочного графика;

- 2) методом Грана;
 - 3) методом Мора;
 - 4) методом Фаянса.
17. В качестве электродов сравнения используют:
- 1) платиновый;
 - 2) хлоридсеребряный;
 - 3) каломельный;
 - 4) водородный.
18. Метод Грана позволяет определить:
- 1) точку эквивалентности;
 - 2) удельную электропроводность;
 - 3) исправленный объём удерживания;
 - 4) молярный коэффициент светопоглощения.
19. Кулонометрический метод анализа основан на измерении:
- 1) силы тока;
 - 2) электрической проводимости;
 - 3) количества электричества, протекающего через электрохимическую ячейку;
 - 4) потенциала электрода.
20. Количество электричества при кулонометрическом определении проводят с помощью прибора:
- 1) вольтметра;
 - 2) амперметра;
 - 3) кулонометра;
 - 4) потенциометра.
21. Кулонометры бывают:
- 1) фотометрические;
 - 2) гравиметрические;
 - 3) газовые;
 - 4) титрационные.
22. Прямая кулонометрия проводится:
- 1) при постоянном потенциале;
 - 2) при постоянной силе тока;
 - 3) при постоянном значении количества электричества;
 - 4) при наличии одного электрода.
23. Кулонометрическое титрование проводится:
- 1) при постоянном значении количества электричества;

- 2) при постоянном напряжении;
 - 3) при постоянном значении силы тока;
 - 4) при постоянной электропроводности раствора.
24. В кулонометрическом титровании титрант:
- 1) прибавляют из бюретки;
 - 2) получают в процессе электролиза вспомогательного реагента;
 - 3) отмеривают пипеткой;
 - 4) нет верного ответа.
25. Вольтамперометрический метод анализа основан на измерении:
- 1) количества электричества;
 - 2) электрической проводимости раствора;
 - 3) силы диффузионного тока;
 - 4) электродного потенциала раствора.
26. Зависимость величины диффузионного тока от концентрации вещества выражает:
- 1) закон Нернста;
 - 2) уравнение Ильковича;
 - 3) объединённый закон Фарадея;
 - 4) зависимость электрической проводимости от концентрации.
27. Вольтамперограмма представляет собой графическую зависимость:
- 1) силы диффузионного тока от величины электродного потенциала;
 - 2) потенциала от концентрации вещества;
 - 3) силы тока от времени электролиза;
 - 4) силы тока от концентрации фонового раствора.
28. При амперометрическом титровании солей свинца раствором сульфата натрия после точки эквивалентности сила тока:
- 1) остаётся постоянной;
 - 2) уменьшается;
 - 3) увеличивается;
 - 4) вначале уменьшается, потом увеличивается.
29. При амперометрическом титровании сульфата натрия солями свинца (электроактивный титрант) после точки эквивалентности сила диффузионного тока:

- 1) увеличивается;
- 2) уменьшается;
- 3) остаётся постоянной;
- 4) вначале уменьшается, потом увеличивается.

30. Как будет изменяться сила тока при титровании электроактивного вещества электроактивным титрантом:

- 1) будет увеличиваться;
- 2) будет уменьшаться;
- 3) остаётся постоянной;
- 4) вначале будет уменьшаться, а потом после точки эквивалентности – увеличиваться.

31. В качестве фонового раствора при полярографическом определении используются:

- 1) очень разбавленные растворы;
- 2) растворы, содержащие ионы, имеющие более отрицательный потенциал, чем определяемый катион;
- 3) растворы неэлектролитов;
- 4) растворы электроактивных веществ.

32. Кривая амперометрического титрования – это графическая зависимость:

- 1) силы тока в зависимости от объёма прибавляемого титранта;
- 2) электродного потенциала от объёма титранта;
- 3) электропроводности раствора от объёма титранта;
- 4) pH от степени оттитрованности.

33. Количественный полярографический анализ основан на:

- 1) измерении электропроводности раствора;
- 2) измерении диффузионного тока как функции концентрации определяемого вещества;
- 3) измерении ЭДС раствора;
- 4) нет верного ответа.

34. Метод прямой кондуктометрии основан на измерении:

- 1) напряжения в цепи;
- 2) силы тока;
- 3) удельной электропроводности растворов электролитов;
- 4) потенциала электрода.

35. Прямая кондуктометрия используется:

1) для определения суммарного содержания солей в минеральной воде;

2) для контроля качества мази;

3) для контроля качества сахара;

4) для контроля качества раствора глюкозы.

36. Кривая кондуктометрического титрования – это зависимость:

1) электропроводности титруемого раствора от объёма прибавленного титранта;

2) оптической плотности раствора от объёма титранта;

3) электропроводности титруемого раствора от времени;

4) нет верного ответа.

37. При кондуктометрическом титровании сильной кислоты сильным основанием после точки эквивалентности удельная электропроводность:

1) будет снижаться;

2) будет повышаться;

3) останется неизменной;

4) вначале будет увеличиваться, а потом останется неизменной.

38. При кондуктометрическом титровании уксусной кислоты раствором аммиака после точки эквивалентности удельная электропроводность:

1) снижается;

2) повышается;

3) незначительно повышается;

4) нет верного ответа.

39. Метод электрогравиметрии основан на измерении:

1) массы вещества, осаждённого при действии органического реагента и последующего прокаливании осадка;

2) массы вещества, выделившегося в процессе электролиза;

3) массы вещества, выделившегося в осадок при обработке анализируемого раствора избытком серной кислоты;

4) нет верного ответа.

Список литературы

1. Будников, Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир Бином, 2003. 592 с.
2. Жебентяев А. И., Дуксина С. Г., Яранцева Н. Д. Тесты по аналитической химии: учеб. пособие. Витебск: Витеб. гос. мед. ун-т, 2008. 175 с.
3. Лукомский Ю. Я., Гамбург Ю. Д. Физико-химические основы электрохимии: учебник. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 424 с.
4. Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980. 240 с.
5. Основы аналитической химии: в 2 кн. Кн. 1: Общие вопросы. Методы разделения: учебник для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, Б. И. Фадеева [и др.] / под ред. Ю. А. Золотова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004. 361 с.
6. Основы аналитической химии: в 2 кн. Кн. 2: Методы химического анализа: учебник для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева [и др.] / под ред. Ю. А. Золотова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004. 503 с.
7. Основы электрохимических методов анализа: учеб. пособие. Ч. 1 / И. И. Жерин, Г. Н. Амелина, А. Н. Страшко [и др.]. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2013. 101 с.
8. Потенциометрические методы анализа: метод. указ. к лаб. работам / сост. Б. М. Стифатов, Е. Ю. Мощенская. Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2017. 31 с.
9. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия / под ред. А. Г. Стромберга. 5-е изд., испр. М.: Высш. шк., 2003. 527 с.
10. Физическая химия: в 2 кн. Кн. 2 / под ред. К. С. Краснова. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1995. 319 с.
11. Электрохимические методы анализа: руководство к лаб. практикуму: [учеб.-метод. пособие] / [Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза и др.]. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 136 с.

Часть 3. Спектроскопические методы анализа в экологическом мониторинге

Спектральные методы нашли широкое применение в различных областях науки и техники (криминалистика, токсикология, органический синтез, медицина, экология). Они используются для определения структуры вещества по наличию функциональных групп и заместителей, для качественного и количественного анализа соединений. Определение состава смеси и концентраций каждого из её компонентов возможно благодаря различиям во взаимодействии света с различными веществами органической и неорганической природы. Многообразие подходов связано с высокой чувствительностью спектральных методов.

Спектроскопическими методами анализа называются методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. Одним из важнейших понятий, используемых в спектроскопии, является понятие спектра. *Спектр* – это последовательность квантов энергии электромагнитных колебаний, поглощенных, выделившихся или рассеянных при переходах атомов или молекул из одних энергетических состояний в другие (рис. 16).

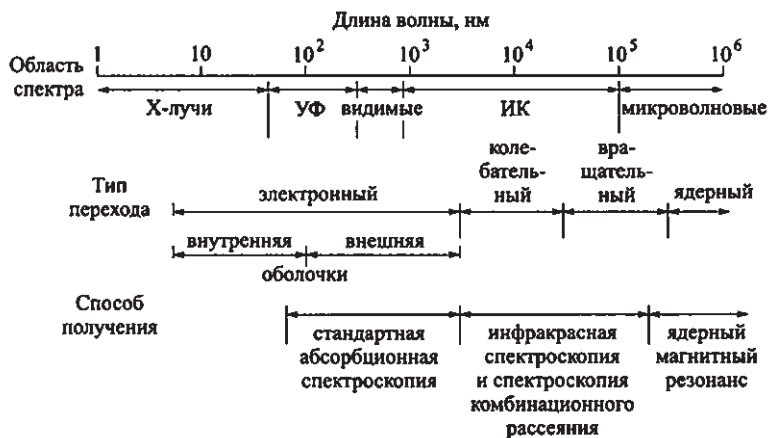


Рис. 16. Области электромагнитного спектра

В зависимости от характера взаимодействия излучения с веществом выделяют спектры: 1) поглощения; 2) испускания; 3) рассеяния; 4) отражения (рис. 17).

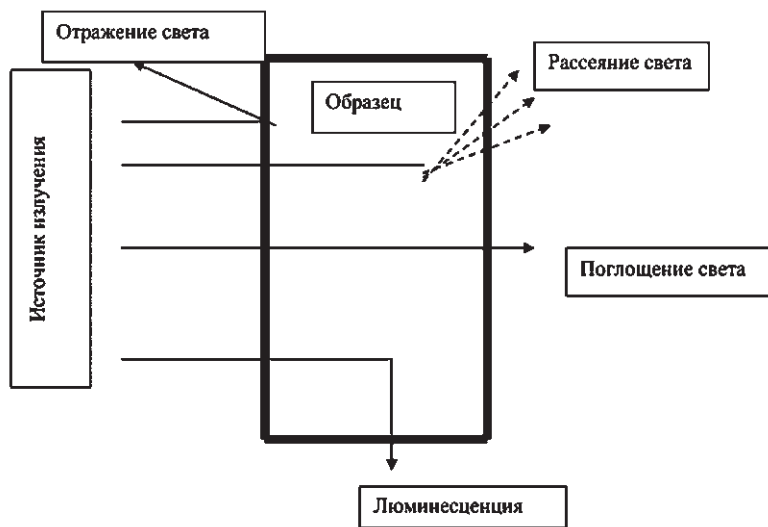


Рис. 17. Общая картина взаимодействия электромагнитного излучения с веществом

Спектр излучения пробы показывает, на каких длинах волн она преимущественно излучает свет при возбуждении (например, при сильном нагревании). Спектр излучения регистрируют в координатах: интенсивность (I) излучения – длина волны (λ).

Спектр поглощения пробы показывает, на каких длинах волн она преимущественно поглощает излучение внешнего источника. Такие спектры обычно регистрируют в координатах $A - \lambda$, где A – количественная характеристика поглощения света на данной длине волны (λ), называемая *оптической плотностью*.

Спектроскопия комбинационного *рассеяния* света («рамановская» спектроскопия) – раздел оптической спектроскопии, изучающий взаимодействие монохроматического излучения с веществом, сопровождающееся изменением энергии рассеянного излучения по сравнению с энергией падающего на объект (возбуждающего) излучения.

Спектроскопия *отражения* – раздел спектроскопии, изучающий закономерности отражения электромагнитного излучения от различных сред (инфракрасная спектроскопия).

Задачами спектроскопии являются: 1) предсказание вида спектра вещества исходя из знаний о его строении, составе (прямая задача); 2) определение характеристик соединения, не являющихся непосредственно наблюдаемыми величинами, по свойствам его спектров, которые наблюдаются непосредственно и напрямую зависят как от определяемых характеристик, так и от внешних факторов (обратная задача).

Спектральные методы являются наиболее распространённым видом исследования элементного состава вещества. Они достаточно экспрессные, разнообразные, широко используются для анализа жидких, твёрдых и газообразных проб. Чувствительность определения практически всех определяемых в спектральном анализе элементов при исследовании их растворов находится на уровне 10^{-7} – 10^{-8} %.

Классификация спектроскопических методов

На данный момент открыто более 50 видов различных спектроскопий, каждый из которых помогает детально определить малейшие дефекты и изменения в исследуемых объектах (рис. 18).

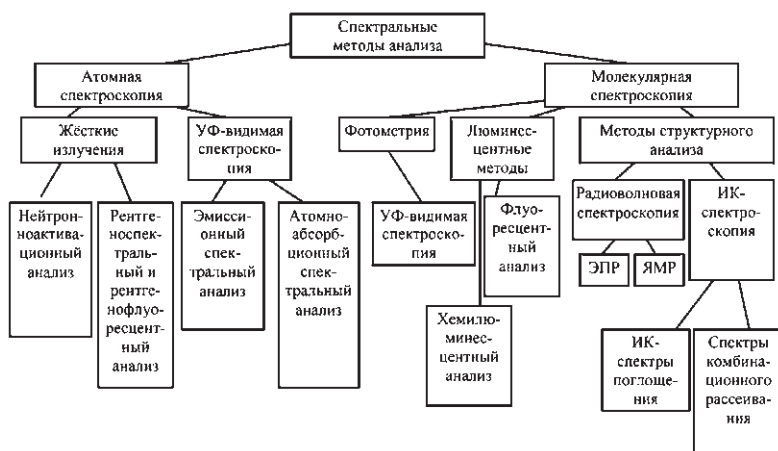


Рис. 18. Спектральные методы анализа объектов окружающей среды

Любое спектроскопическое исследование построено на взаимодействии излучения и вещества. Характер процессов, протекающих при этом, различен в разных спектральных областях, в связи с чем спектроскопические методы анализа классифицируют по длине волны (энергии) используемого излучения (табл. 7).

Таблица 7

**Взаимосвязь спектроскопических методов и областей
электромагнитного спектра**

<i>Спектроскопические методы</i>	<i>Спектральная область</i>	<i>Изменение энергии</i>
Ядерно-физические	0,005–1,4 А ⁰	Ядро
Рентгеновские	0,1–100 А ⁰	Внутренние электроны
Вакуумная УФ-спектроскопия	10–180 нм	Валентные электроны
УФ-спектроскопия	180–400 нм	Валентные электроны
Спектроскопия видимой области	400–780 нм	Валентные электроны
Ближняя ИК-спектроскопия	780–2500 нм	Молекулы (колебательная энергия)
ИК-спектроскопия	4000–400 см ⁻¹	Молекулы (колебательная, вращательная энергия)
Микроволновая спектроскопия	0,75–3,75 мм	Молекулы (вращательная энергия)
Электронный парамагнитный резонанс	≈ 3 см	Неспаренные электроны (в магнитном поле)
Ядерный магнитный резонанс	0,6–10 м	Ядерные спины (в магнитном поле)

По областям электромагнитного излучения к спектроскопическим методам анализа относятся:

- резонансная γ -спектроскопия (эффект Мёссбауэра), $\lambda = 10^{-10}$ – 10^{-11} м;
- рентгеновская спектроскопия, $\lambda = 10^{-8}$ – 10^{-11} м;
- оптическая спектроскопия, $\lambda = 10^{-3}$ – 10^{-8} м;
- радиоспектроскопия, $\lambda = 10^{-4}$ – 10^2 м.

По энергетическим состояниям молекулы, участвующим в образовании спектров:

- ядерные;
- вращательные;
- колебательные;
- электронные.

По типам изучаемых систем (в зависимости от того, какие частицы формируют аналитический сигнал):

- атомная спектроскопия (атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия, атомно-флуоресцентная спектроскопия);
- молекулярная спектроскопия (электронная спектроскопия, колебательная спектроскопия, масс-спектрометрия, ЯМР, ЭПР и т. п.);
- спектроскопия конденсированного состояния (спектроскопия кристаллов и т. д.).

В зависимости от характера взаимодействия пробы с электромагнитным излучением:

- эмиссионная – анализируемая проба в результате её возбуждения излучает фотоны (кванты). Методы – атомно-эмиссионный спектральный (АЭС) и люминесцентный анализ;
- абсорбционная – излучение постороннего источника пропускают через пробу, при этом часть квантов избирательно поглощается атомами или молекулами. Методы – атомно-абсорбционный анализ (ААС) и молекулярно-абсорбционная спектроскопия растворов (спектрофотометрия, или фотометрический анализ).

В табл. 8 и 9 приведены сравнительные характеристики разных видов спектральных методов анализа.

Сравнительная характеристика методов спектроскопии

<i>Метод</i>	<i>Виды</i>	<i>Измеряемое свойство</i>	<i>Сущность</i>
Магнитно-резонансный	Спектроскопия ядерно-магнитного (ЯМР), электронного парамагнитного (ЭПР) резонанса	Времена релаксации, химический сдвиг	При наложении внешнего магнитного поля происходит расщепление магнитных уровней ядра, выравнивание заселённости уровней за счёт перехода избыточной части ядер с низшего уровня на высший, что и фиксирует датчик
Оптический	ИК-спектроскопия, атомно-эмиссионный анализ, атомно-абсорбционный анализ, фотометрия, люминесцентный анализ, турбидиметрия, нефелометрия	Длина волны, интенсивность спектральной линии в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра $\lambda = 10^{-3} \dots 10^{-8} \text{ м}$	Физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, что приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения. Используется связь между оптическими свойствами вещества (светопоглощение, светорассеяние, преломление света, вращение плоскости поляризации плоскополяризованного света, вторичное свечение) и его химическим составом, строением
Рентгеновский	Рентгеновская фотоэлектронная, оже-спектроскопия	Длина волны, интенсивность спектральной линии в рентгеновской области спектра $\lambda = 10^{-8} \dots 10^{-11} \text{ м}$	Измерение характеристических спектров флуоресценции атомами элементов анализируемой пробы при поглощении фотона, в результате чего из атома выбрасывается фотоэлектрон и образуется вакансия в одной из внутренних оболочек. Энергия атома понижается за счёт заполнения этой вакансии более удалённым от ядра электроном. Переход может быть радиационным (с испусканием фотона) на характеристического излучения) или безрадиационным (с выбрасыванием ещё 1 электрона – оже-электрона).

Таблица 9

Характеристика различных методов спектрального анализа

<i>Метод</i>	<i>Теоретические основы метода</i>	<i>Примеры использования в экологических исследованиях</i>
Спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (ЯМР)	Регистрация поглощённой энергии излучения внешнего магнитного поля при возвращении ядер в исходное состояние после воздействия. Основная информация, полученная из спектра ЯМР, заключается в значениях химических сдвигов, интегральной интенсивности и константы спин-спинового взаимодействия магнитных ядер, содержащихся в молекуле	Исследование строения органических соединений, установление структуры биологически активных веществ и изучение механизмов их действия
Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)	Идентификация спектров поглощения веществ, содержащих незаполненные электроны, и находящихся в постоянном магнитном поле. Интенсивность поглощения пропорциональна количеству парамагнитных частиц в образце. Сравнительная интенсивность поглощения энергии исследуемого вещества и стандарта с известной концентрацией определяемого компонента, находят концентрацию этого компонента в анализируемом веществе	Определение свободных радикалов, атомов, молекул, ионов, содержащих один неспаренный электрон в твёрдой, жидкой или газообразной фазе; различных «точечных» дефектов, активности металлоферментов
ИК-спектроскопия	ИК-лучи пропускают через исследуемую поглощающую среду (образец жидкости, газа, плёнки, кристалла, суспензии) и сравнивают интенсивность падающего и прошедшего через образец излучения, используя основной закон светопоглощения. Основная информация – частоты нормальных колебаний молекулы или кристаллической решётки. Сравнение этих частот с литературными данными позволяет проводить идентификацию вещества, определять строение неизвестных соединений. Интенсивность полос спектра несёт информацию и о количественном составе смесей	Идентификация соединений, установление структуры (например, фтепродуктов), анализ равновесий, механизмов и кинетики протекания реакций
Атомно-эмиссионный анализ	Исследуемое вещество заставляют светиться (вводя его в зону электрического разряда, пламени или возбуждая лазером). Спектр возбуждается при столкновениях атомов с быстрыми электронами, существующими в разрядах, что фиксируется прибором	Определение в твёрдых, жидких, газообразных веществах более 70 элементов, в том числе и радиоактивных (Zn, Cr, Sr, Se, Pb, Ni, As, Cu, Mn, Cd, Fe, B, Be, Ba, Al, Mo)

<i>Метод</i>	<i>Теоретические основы метода</i>	<i>Примеры использования в экологических исследованиях</i>
Атомно-абсорбционный анализ	Анализируемую пробу в виде раствора распыляют в пламя и просвечивают атомизированные пары монохроматическим светом с длиной волны, соответствующей резонансной линии поглощения определяемого элемента. Полученный спектр состоит из дискретных линий, длины волн которых характерны для данного элемента. Количественная оценка основана на измерении интенсивности аналитической спектральной линии элемента и последующем расчёте его содержания при помощи известной зависимости интенсивности линии от концентрации элемента в пробе или растворе	Определение 67 химических элементов (Fe, Cd, Co, Mg, Mn, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn, Hg, Al, Ag, Be, Mo, V, Se, As)
Фотометрия	Регистрация сигнала оптической плотности (A) и пропускания (T) в диапазоне длин волн, отвечающем полюсе пропускания светофильтра (в видимой части спектра с $\lambda = 400-750$ nm)	H_3PO_4 , меркаптаны, фенол, CH_3OH , $HCHO$, карбоновые кислоты C_4-C_9 , оксиды азота, NH_3 , Si, Al, Ba, Mn, As, Pb, Ni, Fe, Pb, Se, Cr, As, Zn, Cl, HCN, HF, H_2S , SO_2 , пиридин, нитриты, нитраты, ПАВ, удобрения, пестициды)
Спектрофотометрия	Регистрация сигнала оптической плотности (A) и пропускания (T) при $\lambda = const$ (в видимой и УФ-области с $\lambda = 100-750$ nm); электронные спектры поглощения в виде кривых $A = f(\lambda)$, $A = f(\nu)$, $T = f(\lambda)$, $T = f(\nu)$	
Люминесцентный анализ	Измерение интенсивности испускания излучения веществом под воздействием различных видов возбуждения. Для возбуждения люминесценции используют ультрафиолетовые лучи. При этом происходит поглощение коротковолнового УФ-излучения исследуемым веществом с последующим испусканием лучей с большей длиной волны (свечение исследуемого объекта)	Обнаружение лантаноидов, соединений урана, органических соединений (бензол, нафталин и их производные), биологически активных веществ (витамины, антибиотики, гормоны), пигментов

Окончание табл. 9

<i>Метод</i>	<i>Теоретические основы метода</i>	<i>Примеры использования в экологических исследованиях</i>
Турбидиметрия	Измерение ослабления интенсивности излучения при его прохождении через дисперсную среду за счёт рассеивания света частицами этой среды и их концентрацией	Анализ гетерогенных систем (взвесей, эмульсий, суспензий, коллоидных растворов). Определение ионов, не образующих окрашенных соединений (сульфатов, хлоридов, нитратов, нитритов), ПАВ
Нефелометрия	Измерение на основе зависимости между интенсивностью света, рассеяваемого частицами дисперсной системы, и числом этих частиц	
Рентгеновая спектроскопия: рентгено-эмиссионный спектральный анализ (РЭС), рентгено-флуоресцентный (РФС), рентгено-абсорбционный (РАС) методы	Измерение энергий (длин волн) и интенсивностей рентгеновского излучения, поглощаемого (рентгеноабсорбционный анализ) или испускаемого исследуемым образцом под воздействием пучка высокоэнергетических электронов или ионов (рентгеноэмиссионный анализ), а также рентгеновского излучения (рентгенофлуоресцентный анализ). Исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения без предварительной атомизации пробы	Исследование механизмов химических реакций, определение растворимости соединений, физико-химических констант
Рентгено-фотоэлектронный (РФЭС) и оже-электронный (ОЭС) методы	Регистрации испускания электронов с поверхности образца под воздействием пучка рентгеновского излучения или электронов	Неразрушающий качественный и количественный элементный и фазовый анализ поверхности твёрдого тела

Простейшим оптическим прибором, предназначенным для разложения света на спектральные составляющие и визуального наблюдения спектра, является *спектроскоп*. Современные спектроскопы, снабжённые устройствами для измерения длин волн, называются *спектрометрами*.

Спектральные приборы, снабжённые монохроматорами, называют спектрометрами, спектрографами или стилоскопами, в зависимости от используемого в них приёмника излучения, то есть от того, какой способ регистрации спектра (фотоэлектрический, фотографический или визуальный) применяется в этих приборах (рис. 19). С помощью таких приборов можно зарегистрировать спектр излучения или спектр поглощения исследуемой пробы.

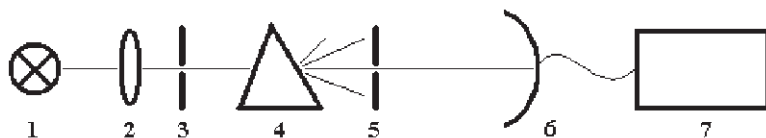


Рис. 19. Схема спектрометра с призмным монохроматором, где:

- 1 – источник света; 2 – фокусирующая оптика; 3 – входная щель;
- 4 – призма; 5 – выходная щель; 6 – приёмник (фотоэлемент);
- 7 – регистрирующее устройство (микроамперметр)

В *спектрографах* спектр регистрируется одновременно в широком диапазоне длин волн; для записи спектров используются фотопластинки и многоканальные детекторы (фотодиодные линейки и матрицы). В *спектрофотометрах* осуществляется фотометрирование, т. е. сравнение измеряемого потока излучения с эталонным, и производится электронная запись спектров. *Эмиссионный спектрометр* обычно состоит из источника излучения (излучаемый образец), щелевой диафрагмы, коллимирующей линзы или зеркала, диспергирующего элемента, фокусирующей системы (линзы или зеркала) и детектора. Щель вырезает узкий пучок света от источника, линза расширяет его и преобразует его в параллельный. Диспергирующий элемент разлагает свет на спектральные составляющие. Фокусирующая линза создаёт изображение щели в фокальной плоскости, где помещается детектор. При изучении поглощения применяется источник со сплош-

ным спектром, а ячейка с поглощающим образцом помещается в определённых точках на пути светового потока.

Ведущими российскими поставщиками приборов и оборудования для спектральных методов анализа являются ЗАО «Спектроскопические системы», основанное группой сотрудников химического факультета МГУ; компания «Аналит», предоставляющая комплексное оснащение лабораторий, расходные материалы, реагенты, методическую поддержку и стажировку специалистов; дистрибьютор японской компании *Shimadzu*. Мировые производители – приборостроительные компании *Analytical Spectral Devices*, *B&W Tek*, *Brimrose Corporation*, *PerkinElmer*, *CRAIC Technologies*, *Hitachi*, *Rigaku*, *Sciex*, *Peak Instruments* и другие.

Лабораторные работы

Лабораторная работа 3.1. Идентификация твердофазных соединений по инфракрасным спектрам поглощения

Цель: получение ИК-спектров поглощения твердофазных соединений и их идентификация по основным структурным (функциональным) группам. Ознакомление с техникой ИК-спектроскопии. Освоение методики работы на ИК-спектрометре и проверка его градуировки.

Теоретическая часть

В основе метода *инфракрасной (ИК) спектроскопии* лежит поглощение молекулой кванта электромагнитного излучения с частотой ИК диапазона ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$), что сопровождается переходом молекулы из основного колебательного состояния в возбуждённое. Под воздействием электромагнитных волн на систему взаимосвязанных атомов амплитуды колебаний связей увеличиваются. При этом молекула поглощает излучение, соответствующее тем частотам ИК излучения, энергия которых соответствует разности между двумя колебательными уровнями энергии.

При облучении образца инфракрасным светом с непрерывно меняющейся частотой поглощается излучение только с определённой энергией, при этом происходит растяжение или изгиб

соответствующих связей. Регистрируя интенсивность прошедшего излучения в зависимости от волновых чисел (см^{-1}), получают спектр поглощения – *ИК-спектр*, уникальный и неповторимый для каждого соединения.

Структурные элементы характеризуются поглощением в разных областях ИК-спектра, при этом возбуждаются различные типы колебаний. Выделяют два основных вида колебаний: *валентные* (симметричные, *s* и асимметричные, *as*) – растягивающие (при колебании меняется длина связи) и изгибающие (сопровождающиеся изменением валентного угла) – *деформационные* (рис. 20). Валентные колебания обозначают символом ν ; деформационные, происходящие в плоскости, – δ ; деформационные межплоскостные – π (или ρ). Деформационные колебания классифицируют также по типу деформации: ножничные, веерные, крутильные, маятниковые.

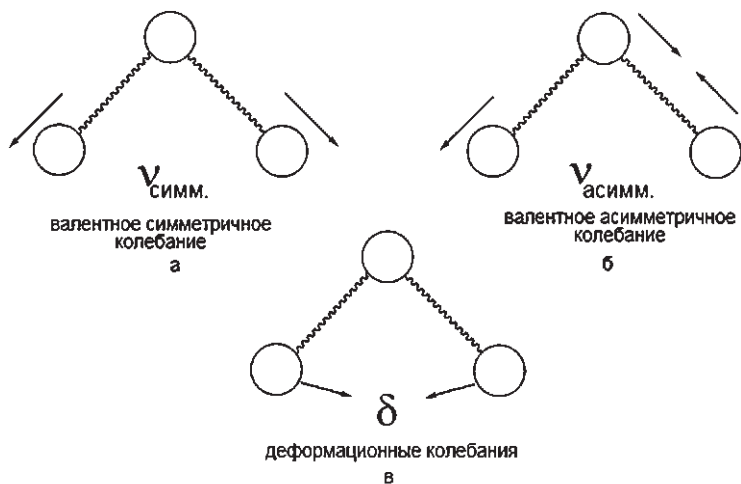


Рис. 20. Типы колебаний

Интенсивность наблюдаемых полос поглощения определяется основным правилом отбора: чем больше изменение дипольного момента при колебаниях, тем больше интенсивность полос. Более интенсивными всегда являются полосы поглощения молекул или групп, состоящих из атомов различной электроотрицательности.

Например, связи C–C дают слабые, связи C–N, C–O, C=O и C≡N – интенсивные полосы поглощения. Для обозначения интенсивности полос в ИК-спектроскопии обычно применяют качественные характеристики: о. с. (очень сильная); с. (сильная); ср. (средняя); сл. (слабая). Интенсивные полосы поглощения, относящиеся к основным переходам функциональной группы, называют «характеристическими». Их можно использовать для идентификации полос, принадлежащих специфическим группам (табл. 10).

Только по полному совпадению частот и интенсивностей линий в этой области ИК-спектра можно говорить об идентичности сравниваемых объектов.

Таблица 10

Спектральные области, в которых проявляются характеристические частоты различных групп

<i>Диапазон, см⁻¹</i>	<i>Спектральная информация (область валентных колебаний)</i>
4000–2500	простые связи X–H: O–H, N–H, C–H, S–H
2500–1500	кратные связи: X=Y, X≡Y: C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N
1500–500 «область отпечатков пальцев» – положение и интенсивность полос поглощения в этом диапазоне индивидуальны для каждого конкретного соединения	простые связи X–Y: C–C, C–N, C–O, деформационные колебания простых связей X–H: C–H, O–H, N–H

В практике аналитического контроля инфракрасная спектроскопия нашла своё применение в медицинских исследованиях спектроскопических характеристик биологических тканей, что расширяет диагностические возможности, контроль качества лечения различных заболеваний; в фармацевтической отрасли – для оценки содержания активных форм действующих веществ, выявления фальсификации лекарственных препаратов; в минералогии и кристаллографии – для идентификации и количественного анализа смесей минералов, определения природы воды в структуре минералов, выяснения степени упорядоченности структур, как критерия их образования, а также для изучения структурных пре-

образований, связанных с изменением координации отдельных атомов в структуре минералов. Метод инфракрасной спектроскопии позволяет установить подлинность или время реставрации предметов искусства; в судебной экспертизе – определить происхождение и марку автомобильной краски, провести анализ волокон с места преступления, исследовать и сравнить типы чернил на документах, выявить различие природных и искусственных драгоценных камней, сделать анализ пищевых и физиологических образцов; и, конечно, находит своё применение в научно-исследовательских целях, а также во многих других отраслях.

Метод ИК-спектроскопии позволяет проводить идентификацию и количественно определять многие промышленные загрязнения органической и неорганической природы. Например, проводить мониторинг загрязнения почвы, атмосферы и воды полициклическими ароматическими углеводородами, нефтепродуктами.

Содержание нефтепродуктов является одним из обобщённых показателей, характеризующих качество вод. Для питьевых вод предельно допустимая концентрация составляет 0,1 мг/дм³. Загрязнение нефтепродуктами является наиболее типичным и весьма опасным фактором воздействия хозяйственной деятельности человека на окружающую среду.

Метод ИК-спектроскопии основан на экстракции нефтепродуктов из пробы четырёххлористым углеродом или хладоном, очистке экстракта от полярных соединений методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия и последующей регистрации поглощения излучения в области спектра 2700–3200 см⁻¹, обусловленного валентными колебаниями CH₃ и CH₂-групп алифатических и алициклических соединений, а также связей СН ароматических соединений.

Метод может быть реализован как в варианте регистрации спектра поглощения в указанной области с помощью традиционного или Фурье-спектрометра, так и в более простом варианте, при котором используется анализатор, измеряющий интегральное поглощение излучения в области 2900–3000 см⁻¹, в которой наблюдаются наиболее интенсивные полосы поглощения, соответствующие асимметричным валентным колебаниям углеводородных групп.

В России используются стандартные образцы, приготовленные на основе трёхкомпонентной смеси (гексадекана, 2,2,4-триметилпентана и бензола по массе). Нижняя граница диапазона измерения – 0,05 мг/дм³. Основное достоинство метода – слабая зависимость аналитического сигнала от типа нефтепродукта, составляющего основу загрязнения пробы. Трудности, возникающие при использовании метода, связаны с мешающими влияниями липидов и других полярных соединений при их высоком содержании, при котором оказывается исчерпанной ёмкость хроматографической колонки, используемой для очистки экстракта. Основной недостаток метода – его неэкологичность, обусловленная применяемыми высокотоксичными растворителями. В России ИК-спектроскопический метод стандартизован для анализа питьевых вод, а также изложен в ряде нормативных документов на методики выполнения измерений и рассматривается в качестве основного, а в ряде случаев и единственного метода определения нефтепродуктов (ГОСТ Р 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов).

Практическая часть

Перед выполнением работы следует ознакомиться с руководством пользователя к ИК-Фурье по спектрометру FTIR-8400S “Shimadzu” и программой, с помощью которой осуществляется его управление.

Получите у преподавателя образцы трёх соединений для их идентификации. Под руководством преподавателя или инженера включите спектрометр, загрузите компьютер и активируйте программу. Подготовьте образцы к работе.

В случае твёрдых образцов, когда они снимаются в виде взвеси в вазелиновом масле, необходимо 5–7 мг исследуемого вещества растереть в агатовой ступке с 1–2 каплями масла. Полученную взвесь зажать между двумя полированными солевыми пластинками из KCl или NaCl. Сначала снимают ИК спектр сравнения, т. е. ИК спектр солевой пластинки из KCl или NaCl с вазелиновым маслом без исследуемого вещества. Записывают файл полученного ИК спектра сравнения.

В случае твёрдых образцов, когда они снимаются в виде прессованной таблетки с бромидом калия KBr, необходимо 1 мг

исследуемого вещества растереть в агатовой ступке с 200 мг сухого KBr. В качестве ИК-спектра сравнения используют KBr.

Пользуясь справочными таблицами, найдите характеристичные частоты для функциональных групп исследуемых соединений и с их помощью идентифицируйте полученные образцы.

В отчёт о проделанной работе вклейте спектры исследуемых соединений, их формулы и характеристичные частоты функциональных групп, по которым проводилась идентификация соединений.

Лабораторная работа 3.2. Определение никеля дифференциальным фотометрическим методом с использованием диметилглиоксима и окислителя

Цель: познакомиться с методом фотометрии на примере определения концентрации никеля в исследуемом объекте.

Теоретическая часть

Фотометрический метод анализа основан на способности определяемого вещества поглощать электромагнитное излучение оптического диапазона. Концентрацию поглощающего вещества определяют измерением интенсивности поглощения, которая при определённой длине волны является информацией о качественном и количественном составе определяемого вещества и составляет аналитический сигнал. Учёта законы светопоглощения (основной закон Бугера-Ламберта-Бера), делают вывод о концентрации растворённого вещества в зависимости от поглощения излучения раствором.

Основные источники загрязнения окружающей среды никелем – предприятия горнорудной промышленности, цветной металлургии, машиностроительные, металлообрабатывающие, химические, приборостроительные и другие, использующие в технологических процессах различные соединения этого металла; тепловые электростанции, работающие на мазуте и каменном угле; автотранспорт. Хроническое воздействие солей никеля на людей приводит к проявлению клинических симптомов интоксикации: расстройству координации движений, нарушению дыхания, снижению температуры тела, всасывания кальция, магния, уменьшению усвоения йода. Поэтому контроль содержания дан-

ного металла в окружающей среде является одной из актуальных задач экологического мониторинга.

Для фотометрического определения никеля используют метод с диметилглиоксимом (реактив Чугаева), который образует с ионом никеля красный нерастворимый в воде комплекс состава 1:2, экстрагируемый органическими растворителями.

Сущность метода состоит в том, что оптические плотности исследуемого и стандартного окрашенных растворов измеряют не по отношению к чистому растворителю с нулевым поглощением или к раствору «холостого» опыта, а по отношению к окрашенному раствору, в котором содержится определяемый компонент с концентрацией C_0 (близкой к концентрации исследуемого раствора). В основе дифференциальной фотометрии лежит пропорциональная зависимость разности оптических плотностей исследуемого раствора A_x и раствора сравнения A_0 от разности концентраций соответствующих растворов, т. е. исследуемого (C_x) и раствора сравнения (C_0): $A_{\text{отн}} = A_x - A_0 = \varepsilon \cdot l \cdot (C_x - C_0)$.

Графически эта зависимость будет выражаться прямой линией, пересекающей ось абсцисс в точке, соответствующей C_0 .

Практическая часть

Приборы и реактивы: измерение проводят на фотоколориметре КФК-2. Натрия гидроксид (5%), аммония персульфат (5%), диметилглиоксим (2% раствор в 5% растворе NaOH), калия-натрия тартрат (20%).

Стандартный раствор никеля с концентрацией 0,5 мг/мл готовят следующим образом: 2,3930 г препарата $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде, подкисляют для большей устойчивости 3–4 мл концентрированной серной кислоты, разбавляют водой до 1 л и тщательно перемешивают. Рабочий раствор никеля с концентрацией 50 мг/л готовят разбавлением стандартного раствора в день употребления.

Ход работы

Начинают анализ с построения градуировочного графика. С этой целью в ряд мерных колб вместимостью 100 мл приливают последовательно, перемешивая после добавления каждого реактива, 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 и 4,0 мл стандартного рас-

твора никеля, 5 мл тартрата К-Na, 20 мл NaOH, 5 мл персульфата и 5 мл диметилглиоксима. Тщательно перемешивают, доводят до метки водой, снова перемешивают.

Через 10–15 мин измеряют оптическую плотность растворов с выбранным светофильтром в кюветах с толщиной слоя 0,5 см. В качестве нулевого раствора используют раствор, содержащий 1 мг никеля в 100 мл.

Измерения оптической плотности с концентрацией большей, чем в нулевом растворе, проводят как обычно, а при измерениях концентраций меньших, чем в нулевом растворе, – в обратном порядке, принимая во внимание, что значения оптической плотности в этом случае записываются со знаком «–».

Одновременно получают у преподавателя раствор исследуемой (контрольной) пробы и определяют в ней содержание никеля по градуировочному графику. Исследуемая проба содержит ориентировочно от 50 до 200 мг никеля (её готовит преподаватель, пользуясь стандартным раствором никеля с концентрацией 50 мг/мл и мерной колбой вместимостью 100 мл).

Исследуемую пробу разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают три аликвотных части по 1 мл в ряд конических колб вместимостью 100–150 мл, добавляют те же реактивы и в той же последовательности, что и к градуировочным растворам, тщательно перемешивая смесь после каждого добавления. Затем количественно переводят растворы в мерные колбы вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Фотометрируют и определяют содержание никеля по дифференциальному градуировочному графику.

Сделайте вывод по лабораторной работе.

Сравните полученные значения с ПДК металла.

Предложите способы снижения концентрации ионов никеля в почве и воде в случае превышения допустимых значений.

Лабораторная работа 3.3. Определение ПАВ в сточных водах

Цель: освоить методику экстракционно-фотометрического определения ПАВ с метиленовым синим, получить практические аналитические навыки.

Теоретическая часть

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) представляют собой обширную группу веществ, различных по своей структуре, относящихся к различным классам химических соединений. Молекула ПАВ состоит из малополярного радикала и полярной группы. В зависимости от свойств, проявляемых синтетическими ПАВ при растворении в воде, их делят на анионоактивные, катионоактивные и амфолитные, неионогенные.

Большая часть применяемых ПАВ – анионоактивные вещества (АПАВ), ионизирующие в водном растворе с образованием отрицательно заряженных органических частиц. Широкое применение нашли соли сернокислых эфиров (сульфаты) и сульфокислот (сульфонаты); $R-O-SO_3-Me$ и $R-SO_3-Me$. Радикал может быть алкильным или арильным. В качестве стандартного вещества обычно принято использовать лаурилсульфат и лаурилсульфонат натрия ($NaC_{12}H_{25}SO_4$).

В водоёмы ПАВ поступают с бытовыми и промышленными сточными водами. В поверхностных водах концентрация анионных ПАВ колеблется от тысячных до сотых долей миллиграмма в литре. В зонах загрязнения она может достигать десятых долей миллиграмма в литре. ПДК = 50–100 мкг/л.

Определение ПАВ в природных водах включено в список обязательных определений. Наиболее широкое распространение получил метод экстракционно-фотометрического определения с метиленовым синим. Поскольку ПАВ – неустойчивые компоненты, определение их следует проводить сразу после отбора пробы. В противном случае пробу надо консервировать прибавлением 2 мл хлороформа на литр исследуемой воды.

Метод определения по «ГОСТ Р 51211-98 Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно-активных веществ» основан на образовании в щелочной среде ассоциатов анионных ПАВ с метиленовым синим, экстракции хлороформом

с последующей обработкой полученного экстракта кислотой для устранения мешающих факторов и определении концентрации АПАВ по оптической плотности полученного экстракта спектрофотометрией. Данный стандарт устанавливает методы определения массовой концентрации поверхностно-активных веществ в питьевой воде.

Влияние катионоактивных ПАВ, сульфидов, восстанавливающих метиленовый синий, устраняется добавлением к пробе пероксида водорода. Чувствительность экспресс-метода 0,1 мг/л. Этот способ позволяет проводить определение в полевых условиях.

Практическая часть

Приборы и реактивы: спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий регистрировать оптическую плотность при длине волны 650 нм с пределом допускаемых значений основной абсолютной погрешности измерения коэффициента пропускания $\pm 2\%$. Весы лабораторные общего назначения с пределом взвешивания 200 г; рН-метр лабораторный с пределом допускаемых значений основной абсолютной погрешности $\pm 0,1$ ед.; колбы мерные (25, 50, 100 и 1000 см³); пипетки градуированные (5 и 10 см³); цилиндры мерные (5, 10, 100 и 1000 см³); стаканы химические (1000 и 2000 см³); воронки делительные (250 см³); бумага индикаторная универсальная; вода дистиллированная.

Государственный стандартный образец состава анионных поверхностно-активных веществ, содержащий 0,1 г додецилсульфата (лаурилсульфата) натрия; хлороформ, натрия гидроокись, кислота серная (плотность 1,83 г/см³), кислота азотная, калий фосфорнокислый однозамещенный, метиленовый синий.

Ход работы

Отбор проб. Пробы питьевой воды отбирают по ГОСТ 24481–80. Объем пробы воды для определения массовой концентрации АПАВ должен быть не менее 50 см³. Срок хранения пробы от момента отбора до проведения измерений не должен превышать 1 сут в нормальных климатических условиях. Фильтровать пробу не допускается. При необходимости образец консервируют добавлением 2–4 см³ хлороформа на 1 дм³. Срок хранения консервированной пробы не более 7 сут при температуре 4–6 °С.

Объём пробы воды должен быть не менее 200 см³. Стекланную посуду моют без применения составов, содержащих поверхностно-активные вещества.

Для приготовления нейтрального раствора метиленового синего помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ 0,35 г метиленового синего, добавляют 500 см³ дистиллированной воды и оставляют на 24 ч до полного растворения навески. Содержимое колбы перемешивают и доводят объём раствора до метки дистиллированной водой. Раствор пригоден для использования в течение 6 мес. при хранении в нормальных условиях.

Для приготовления кислого раствора метиленового синего помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ 0,35 г метиленового синего, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют к раствору 6,5 см³ серной кислоты и доводят объём до метки дистиллированной водой. Раствор готовят за 24 ч до использования. Раствор пригоден для использования в течение 6 мес. при хранении в нормальных условиях.

Приготовление фосфатного буферного раствора. 16,33 г калия фосфорнокислого помещают в стакан вместимостью 2 дм³ и растворяют в 1,2 дм³ дистиллированной воды, отмеривая воду цилиндром. Затем помещают в стакан вместимостью 1 дм³ 5,04 г гидроокиси натрия и растворяют её в 630 см³ дистиллированной воды. Оба раствора смешивают в стакане на 2 дм³, доливая водный раствор гидроокиси натрия в раствор фосфорнокислого калия и выдерживают в течение суток. Измеряют рН-метром значение рН полученного буферного раствора (рН должно быть равно 10 ед.). При необходимости доводят значение рН до 10, прибавляя небольшими порциями раствор фосфорнокислого калия (если рН больше 10) или раствор гидроокиси натрия (если рН меньше 10).

Приготовление растворов АПАВ. Раствор с массовой концентрацией АПАВ 100 мг/дм³ готовят из государственного стандартного образца путём растворения содержимого ампулы (0,1 г) в 1000 см³ дистиллированной воды. Раствор пригоден для использования в течение 1 мес. при хранении в нормальных условиях.

Градуировочный раствор массовой концентрации АПАВ 1,0 мг/дм³ готовят разбавлением 10 см³ раствора АПАВ концентрации 100 мг/дм³ в мерной колбе вместимостью 1000 см³, доводя

объём раствора до метки дистиллированной водой. Раствор используют в день приготовления.

Для приготовления градуировочных растворов АПАВ в 6 мерных колб вместимостью 100 см³ помещают, отмеривая пипетками 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0 см³ раствора АПАВ массовой концентрации 1 мг/дм³ и доводят объёмы растворов в каждой колбе до метки дистиллированной водой. Одну колбу наполняют до метки дистиллированной водой; раствор АПАВ не помещают (холостая проба). Массовая концентрация додецилсульфата натрия в приготовленных градуировочных растворах $c_{\text{гр}}$ (мг/дм³) составляет соответственно 0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 и 0,25 мг/дм³. Данные растворы используют в день приготовления.

Подготовку спектрофотометра (фотоколориметра) к измерениям проводят в соответствии с инструкцией изготовителя.

Каждую пробу, включая градуировочные растворы и холостую пробу (100 см³ дистиллированной воды), обрабатывают следующим образом: 100 см³ каждого испытуемого раствора помещают в делительную воронку вместимостью 250 см³, пипеткой добавляют 10 см³ фосфатного буферного раствора и 5 см³ нейтрального раствора метиленового синего. Содержимое воронки перемешивают и добавляют 10 см³ хлороформа. Смесь энергично встряхивают в течение 2 мин и после расслоения фаз нижний слой сливают в другую делительную воронку, содержащую 100 см³ дистиллированной воды и 5 см³ кислого раствора метиленового синего. Содержимое второй воронки встряхивают в течение 1 мин и оставляют для расслоения фаз, затем нижний слой сливают в мерную колбу вместимостью 25 см³ через воронку с ватой, смоченной хлороформом.

В первую делительную воронку вновь наливают 10 см³ хлороформа и повторяют операции экстрагирования. Нижний слой сливают в одну и ту же мерную колбу. В первую делительную воронку добавляют 5 см³ хлороформа и повторяют операции экстрагирования. Объединённые в мерной колбе 3 порции экстракта доводят до метки хлороформом и измеряют не менее двух раз оптическую плотность экстракта D ($D_{\text{гр}}$, $D_{\text{изм}}$) относительно холостой пробы на спектрофотометре или фотоколориметре при длине волны 650 нм в кюветах толщиной слоя 30–50 мм.

Значение оптической плотности экстракта холостой пробы D_0 относительно хлороформа при использовании кюветы толщиной слоя 30 мм не должно превышать 0,06. Вычисляют среднее арифметическое результатов двух параллельных определений D .

Строят градуировочный график, выражающий зависимость оптической плотности от массовой концентрации АПАВ $c_{\text{гр}}$ (мг/дм³). Градуировочный коэффициент вычисляют по формуле: $f_2 = C_{\text{гр}} / D_{\text{гр}}$, где $c_{\text{гр}}$ – массовая концентрация АПАВ в градуировочном растворе; $D_{\text{гр}}$ – оптическая плотность экстракта градуировочного раствора. Вычисляют среднее арифметическое результатов f_2 .

Градуировку повторяют при замене реактивов и после ремонта прибора, но не реже 1 раза в 3 мес. При каждом испытании выполняют анализ одного градуировочного раствора с целью проверки стабильности градуировочного коэффициента f_2 . Отклонение значения f_2 от полученного при градуировке не должно превышать 15 %. Если градуировочный коэффициент нестабилен, повторяют проверку с использованием других градуировочных растворов, предусмотренных методикой.

Обработка результатов. Массовую концентрацию АПАВ в пробе воды c_2 , мг/дм³, вычисляют по формуле: $c_2 = f_2 \cdot D_{\text{изм}}$, где f_2 – градуировочный коэффициент; $D_{\text{изм}}$ – оптическая плотность экстракта исследуемой пробы воды.

За результат определения принимают среднее арифметическое результатов не менее двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать значение норматива сходимости.

Сделайте вывод по лабораторной работе. Сравните полученные значения с ПДК.

Лабораторная работа 3.4. Определение содержания меди и железа в растворе фотоколориметрическим методом

Цель: познакомиться с определением тяжёлых металлов в природных объектах методом фотоэлектроколориметрии.

Теоретическая часть

Тяжёлые металлы – это широкая группа загрязняющих веществ, элементы периодической системы с относительной молекулярной массой больше 40, получившие в последнее время значительное распространение. Так сложилось, что термины «тяжёлые металлы» и «токсичные металлы» стали синонимами. В работах, посвящённых проблемам загрязнения окружающей природной среды и экологического мониторинга, на сегодняшний день к тяжёлым металлам относят более 40 металлов периодической системы Д. И. Менделеева: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi и др.

По классификации Н. Реймерса, тяжёлыми следует считать металлы с плотностью более 8 г/см^3 . Таким образом, к тяжёлым металлам относятся Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg. На сегодняшний день безоговорочно к числу токсичных относят кадмий, ртуть, свинец, сурьму. При этом немаловажную роль в категорировании тяжёлых металлов играют следующие условия: 1) их высокая токсичность для живых организмов в относительно низких концентрациях; 2) способность к биоаккумуляции (накопление в организмах высоких трофических уровней загрязнителей, которые поступают с пищей или поглощаются из окружающей среды, но не разлагаются и не выделяются обратно) и биомagniфикации (биологическое усиление – концентрирование, 10- и более кратное накопление химических веществ в трофических пищевых цепях). Практически все металлы, попадающие под это определение (за исключением свинца, ртути, кадмия и висмута, биологическая роль которых на настоящий момент не ясна), активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов.

Добыча и переработка не являются самым мощным источником загрязнения среды металлами. Валовые выбросы от этих предприятий значительно меньше выбросов от предприятий теплоэнергетики. Не металлургическое производство, а именно

процесс сжигания угля, нефтепродуктов является главным источником поступления в биосферу многих металлов (в угле и нефти присутствуют все металлы).

Тяжёлые металлы (свинец, медь, кадмий, цинк, никель) извлекаются из растворов в виде дитизонатных комплексов, избыток дитизона удаляют. Полученную смесь обрабатывают солью ртути (II). Поскольку ртуть образует с дитизоном наиболее устойчивое комплексное соединение, дитизонаты перечисленных металлов превращаются в дитизонат ртути $\text{Hg}(\text{HDz})_2$. Измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 485 \text{ нм}$ ($\epsilon = 7 \cdot 10^4$). Результат выражается в мэкв/л. Тяжёлые металлы в анализируемой пробе могут быть в виде комплексных соединений, необходимо их предварительно разрушить, для этого используются разные методы.

Медь является одним из важнейших эссенциальных (жизненно-необходимых) микроэлементов: служит компонентом окислительно-восстановительных ферментов, участвует в метаболизме железа, обеспечении тканей кислородом, в формировании соединительной ткани, росте костей, повышает усвоение белков и углеводов, обладает противовоспалительным свойством, участвует в образовании гемоглобина. Поэтому при недостатке этого металла все описанные процессы замедляются. Однако избыток меди отрицательно сказывается на работе всех систем организма. Поэтому в системе экологического мониторинга определение её концентрации в воде и почве является необходимым.

Практическая часть

Опыт 1. Определение концентрации Cu^{2+}

Приборы и реактивы: фотоколориметр КФК-3, кювета 3 см, колбы мерные ёмкостью 50 мл, пипетки 5, 10 мл. Стандартный раствор Cu^{+2} —0,5 мг/мл, раствор аммиака 1:1.

Ход работы

Выбор длины волны. В мерную колбу ёмкостью 50 мл внести 14 мл стандартного раствора Cu^{2+} , добавьте 15 мл аммиака, доведите водой до метки. Перемешайте и замерьте оптическую плотность раствора D от длины волны λ . В качестве оптимальной принимается та длина волны λ_0 , при которой величина оптической плотности максимальна для данного раствора.

Построение калибровочного графика. В мерных колбах ёмкостью 50 мл приготовьте 5–6 растворов Cu^{2+} с различным содержанием от 1 до 7 мг/мл. Объём каждого раствора 15 мл. В каждую колбу добавить 15 мл аммиака и довести водой до метки. Перемешайте и замерьте оптическую плотность D при выбранной длине волны λ_0 . Постройте график зависимости оптической плотности D от концентрации раствора C .

Определение содержания Cu^{2+} в контрольном растворе. В колбу с контрольным раствором добавьте 10 мл воды, 15 мл аммиака. Водой доведите до метки и перемешайте. Замерьте оптическую плотность раствора. По калибровочному графику определите C_0 – содержание Cu^{2+} в растворе.

Сделайте выводы по обнаруженному уровню меди в исследованном образце и его соответствию ПДК.

Опыт 2. Измерение массовой концентрации общего железа в почвах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой

Приборы и реактивы: мерная колба 100 см³, мерные цилиндры и пипетки, универсальная индикаторная бумага, спектрофотометр, стеклянные кюветы с длиной поглощающего слоя 10 мм, сульфосалициловая кислота (10%), раствор аммиака (1:1), раствор хлорида аммония.

Метод основан на том, что сульфосалициловая кислота или её натриевая соль образуют с солями железа окрашенные комплексные соединения, причём в слабокислой среде реагирует только Fe (III) (красное окрашивание), а в слабощелочной среде – Fe (II) и Fe (III) (жёлтое окрашивание). Железо является важнейшим почвообразующим элементом. По распространённости в литосфере среди металлов оно занимает второе место после алюминия и четвёртое среди всех элементов земной коры, его кларк в почвах составляет 38000 мг/кг. Fe – биогенный элемент, необходимый для нормального функционирования и жизнедеятельности живых организмов, его повышенное поступление в окружающую среду может оказывать негативное воздействие на все составляющие биосферы. В связи с этим вопрос по изучению содержания ионов железа в некоторых природных объектах является достаточно актуальным.

Ход работы

Пробу почвы массой 30 г помещают в коническую колбу, приливают 150 см³ дистиллированной воды и перемешивают в течение 15 мин. После перемешивания суспензию фильтруют через бумажный фильтр. Мутные фильтраты возвращают на фильтры до тех пор, пока они не станут прозрачными. Полученные фильтраты перемешивают и используют для анализа.

Измеряют объём полученного фильтрата и переливают его в мерную колбу объёмом 100 см³, приливают 2,0 см³ аммония хлористого, 4,0 см³ сульфосалициловой кислоты, 2,0 см³ аммиака, pH раствора должен составлять 7–8 (по индикаторной бумаге). Доводят объём фильтрата до метки дистиллированной водой. Перемешивают и оставляют на 5 мин до развития окраски.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны $\lambda = 425$ нм в кювете с длиной поглощающего слоя 10 мм по отношению к холостому раствору, проведённому с дистиллированной водой через весь ход анализа. По градуировочному графику находят содержание железа. Молярный коэффициент поглощения $5,5 \cdot 10^3$.

Содержание железа находят по калибровочной кривой, для построения которой наливают 0,1; 0,2 ... 1,0 мл стандартного раствора железа, разбавляют до 10 мл водой и измеряют как при анализе пробе (рис. 21).

Стандартный раствор соли железа готовят растворением 0,8634 г железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ в воде с добавлением 10 мл серной кислоты (пл. 1,84 г/мл); далее разбавляют в мерной колбе водой до 1 л. Отбирают 100 мл полученного раствора, разбавляют водой в мерной колбе снова до 1 л. В 1 мл раствора содержится 0,01 мг железа.

Обработка результатов измерения. Содержание железа рассчитывают по формуле: $X = (C \cdot 100)/V$, где X – содержание железа, мг/дм³; C – концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; 100 – объём, до которого была разбавлена проба, см³; V – объём, взятый для анализа, см³.

За результат анализа $X_{\text{ср}}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2 .

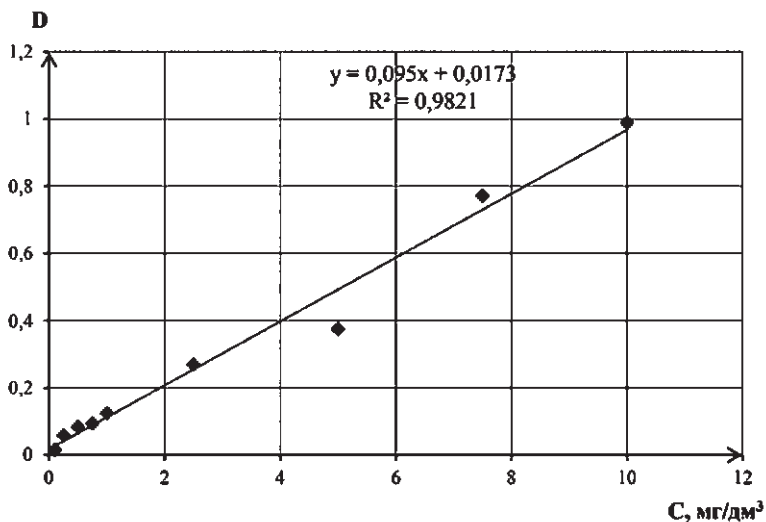


Рис. 21. Градуировочный график концентрации железа

Если массовая концентрация железа в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация железа соответствовала регламентированному диапазону. Если массовая концентрация железа в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то допускается концентрирование. Если для определения массовой концентрации железа производилось разбавление или концентрирование пробы, то в расчётах вводится поправочный коэффициент.

Сравните полученные показатели с нормативными (справочными) значениями. Сделайте вывод о санитарном состоянии природных объектов.

Лабораторная работа 3.5. Определение нитритов в различных объектах

Цель: познакомиться с методами анализа нитритов в природных объектах, получить практические навыки спектрофотометрического определения в воде.

Теоретическая часть

Присутствие в поверхностных водах нитритных ионов связано с процессами минерализации органических веществ и нитрификации. Аммонийные ионы под действием особого вида нитрифицирующих бактерий окисляются до нитритных ионов: $\text{NH}_4^{++} + \text{OH}^- + 3/2 \text{O}_2 = \text{H}^+ + \text{NO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O}$. Другой процесс образования данных ионов в водоёмах – денитрификация: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 12 \text{NO}_3^- = 12 \text{NO}_2^- + 6 \text{H}_2\text{O}$.

В поверхностных водах нитритный азот находится главным образом в виде NO_2^- . В кислых водах может присутствовать некоторое количество HNO_2 . Нитриты не обладают сильно выраженной способностью к комплексообразованию, являются неустойчивыми компонентами природных вод. Поэтому при благоприятных для их окисления условиях, характерных для поверхностных вод, NO_2^- встречаются в незначительных количествах (сотые и тысячные доли миллиграмма в литре). В морских водах содержание нитритов не превышает 10 мг/м³. Повышенное содержание NO_2^- указывает на усиление процессов разложения органических остатков в условиях более медленного окисления NO_2^- до NO_3^- , что указывает на загрязнение водоёма, т. е. является важным санитарным показателем. Кроме оценки качества вод информация о распределении и изменении концентрации нитритов представляет интерес при изучении процессов самоочищения водоёмов, а также в гидробиологических и микробиологических исследованиях.

Практическая часть

Реакция взаимодействия диазонитрованной в присутствии нитритов сульфаниловой кислоты с ароматическими аминами является одной из самых чувствительных реакций, с помощью которых могут быть обнаружены очень малые (единицы мкг/л) количества NO_2^- . Так как NO_2^- – неустойчивые вещества, их определение должно производиться вскоре после отбора. Пробы пред-

варительно фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм. Если анализ не может быть выполнен немедленно, пробу консервируют добавлением 2–4 мл хлороформа на 1 л воды и хранят при температуре 3–5 °С в течение 1–3 сут.

Фотометрический метод с реактивом Грисса основан на способности первичных ароматических аминов в присутствии азотистой кислоты давать интенсивно окрашенные диазосоединения. Оптическую плотность образованного диазосоединения определяют при $\lambda = 536$ нм. Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией нитритов сохраняется в пределах 0,007–0,350 мг N/л, поэтому метод применим для определения NO_2^- в поверхностных водах в этом диапазоне.

Относительное стандартное отклонение U при концентрациях 0,080–0,300 мг/л составляет 2 %, при концентрациях $< 0,080$ мг/л – 10 %. Продолжительность определения единичной пробы 50 мин. Определению мешают сильные окислители и восстановители в концентрациях, редко встречающихся в природных водах.

Приборы и реактивы: спектрофотометр или фотоэлектрокolorиметр (зелёный светофильтр, $\lambda = 536$ нм). Колбы мерные: 500 мл – 1 шт.; 250 мл – 1 шт.; 200 мл – 1 шт.; 50 мл – 10 шт.; колбы конические: 100 мл – 10 шт.; пипетки: 1 мл – 1 шт.; 2 мл – 1 шт.; 5 мл – 2 шт.; склянки для реактивов – 4 шт.; цилиндры: 25 мл – 1 шт.; 200 мл – 2 шт.; скальпель – 1 шт.

Реактив Грисса (сульфаниловая кислота и альфа-нафтиламин в разбавленной уксусной кислоте), растёртый в ступке до однородной массы; стандартные растворы азотнокислого натрия NaNO_2 : а) запасной стандартный раствор 250 мг мг/л (0,6157 г высушенного при 110°С и охлаждённого в эксикаторе над хлористым кальцием нитрита натрия растворяют в мерной колбе на 500 мл дистиллированной водой. Хранят при температуре 3–5°С в течение нескольких недель); б) рабочий стандартный раствор, 5 мг/л (5 мл запасного стандартного раствора разбавляют в мерной колбе на 250 мл дистиллированной водой). Готовят перед употреблением.

Ход работы

50 мл исследуемой пробы помещают в коническую колбу на 100 мл, добавляют около 0,1 г сухого реактива Грисса (на кончике скальпеля) или 2,5 мл его раствора и тщательно перемешивают.

вают. Через 40 мин (по секундомеру) измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной слоя 1 см против дистиллированной воды. При низких концентрациях нитритов (0,007–0,05 мг/л) используют кювету с толщиной слоя 5 см. Одновременно производят определение оптической плотности исследуемой пробы воды без добавления реактивов. Её значение вычитают из оптической плотности пробы. Содержание нитритов в мг/л находят по калибровочной кривой.

Построение калибровочной кривой. В мерные колбы ёмкостью 50 мл приливают 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мл рабочего раствора и доводят объём до метки дистиллированной водой. Концентрации этих растворов соответственно равны: 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30 мг/л.

Содержание нитритов C_x в мг/л рассчитывают по формуле:

$C_x = C \cdot n$, где C – концентрация нитритов, найденная по калибровочной кривой в мг/л; n – степень разбавления исходной пробы воды (в случае, если исследуемую пробу не разбавляют, $n = 1$; если взято 10 мл и разбавлено до 50 мл, $n = 5$ и т. д.)

Сравнить полученные показатели с ПДК и сделать вывод о санитарном состоянии исследуемого объекта.

Контрольные вопросы

1. Раскройте понятие спектральных методов анализа.
2. Что такое электромагнитный спектр? Происхождение спектров.
3. Каковы виды спектров и спектральных методов анализа?
4. Виды исследований в спектроскопии.
5. В чём отличие рассеяния света от люминесценции?
6. Какое физическое явление – основа спектральных методов, используемых в ИК-области электромагнитного спектра?
7. Дайте определение понятиям: нормальные, валентные, деформационные колебания, обертоны. Их классификационные признаки.
8. Запишите закон Бугера – Ламберта – Бера и объясните смысл входящих в него величин.

9. Как изменится оптическая плотность раствора при увеличении толщины светопоглощающего слоя (увеличении толщины кюветы)?

10. Что характеризуют ИК-спектры?

11. Используется ли метод ИК-спектроскопии в качественном анализе? Из чего изготавливают кюветы для ИК-спектроскопии?

12. В чём состоит отличие спектров НПВО от обычных спектров пропускания?

13. Для каких видов образцов измеряют спектры НПВО?

14. Перечислите основные спектральные параметры, используемые в спектрах ЯМР¹H. Какую информацию несёт каждый из перечисленных параметров?

15. Как возникает аналитический сигнал в фотоколориметрии?

16. Какие основные способы осуществления измерений в фотоколориметрии известны?

17. В каком диапазоне изменения величины оптической плотности наблюдается наименьшая ошибка измерений?

18. Назовите основные различия в конструкциях фотоколориметра и спектрофотометра.

19. На чём основан выбор светофильтра и длины кюветы в фотоколориметрии?

20. Возможно ли одновременное определение концентраций двух ионов фотоколориметрическим методом? Ответ обосновать.

Упражнения и задачи

1. Как изменится оптическая плотность раствора, если его концентрация уменьшится в 2 раза?

2. Рассчитайте концентрацию ионов меди в растворе, если оптическая плотность раствора, измеренного в кювете толщиной 20 мм, составляет 0,40 (молярный коэффициент поглощения комплекса меди при длине волны 700 нм составляет $2,00 \cdot 10^2$). Укажите единицы измерения молярного коэффициента поглощения.

3. Можно ли красный раствор определять с красным светофильтром на фотоэлектроколориметре? Почему?

4. Видимый свет представляет собой электромагнитное излучение, занимающее интервал спектра от 400 до 800 нм. Почему

многие вещества, имеющие максимум поглощения ниже 400 нм, интенсивно окрашены?

5. Электронные спектры поглощения бутанона-2 и бутен-3-о-на-2 в области 220–350 нм имеют один максимум: при 270 нм ($\epsilon \approx 17$) – спектр А и при 315 нм ($\epsilon \approx 28$) – спектр Б. Какому веществу принадлежит каждый спектр?

6. Определите по спектрам, какие функциональные группы входят в состав исследуемых соединений А, Б, В (рис. 22)?

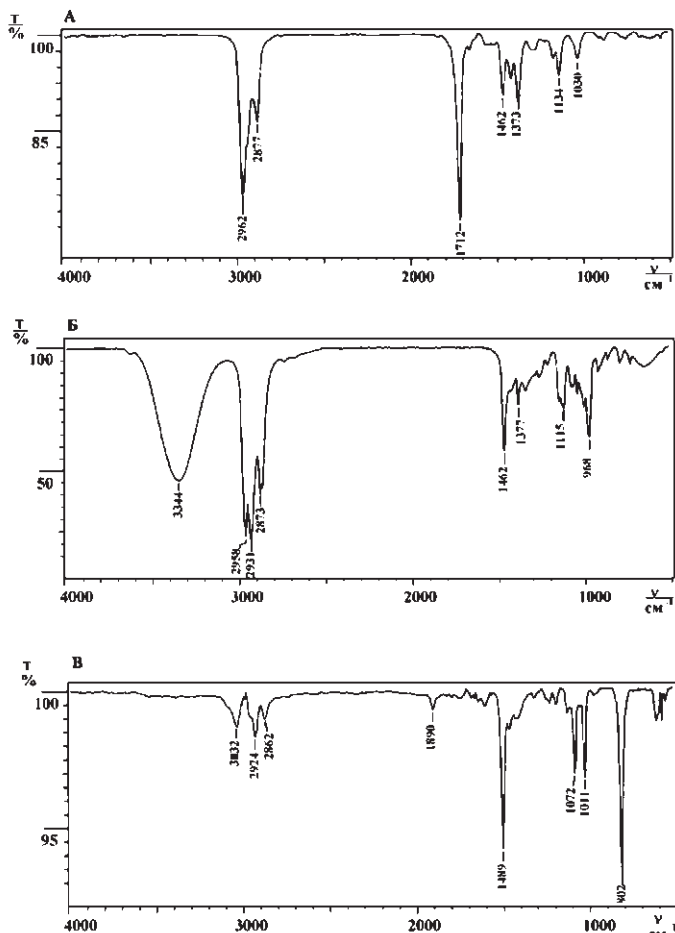


Рис. 22. ИК-спектры неизвестных органических соединений

7. Можно ли отличить методами оптической спектроскопии внутри- и межмолекулярную водородную связь? Аргументируйте ответ примерами.

8. Оптические плотности трёх исследуемых растворов равны 0,1; 0,44; 0,8. В каком случае относительная ошибка измерения будет наибольшей?

9. Какие из указанных соединений имеют полосы поглощения в УФ-диапазоне: NaNO_3 , Na_2CO_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$?

10. В электронном спектре поглощения трифениламина имеется полоса при 227 нм в нейтральном растворе. Объясните, почему данная полоса исчезает в кислом растворе.

Тестовые задания

1. При определении содержания вещества методом фотоколориметрии используется ... область спектра.

- 1) инфракрасная;
- 2) ультрафиолетовая;
- 3) видимая;
- 4) радиочастотная.

2. Выбор светофильтра осуществляется на основании снятия:

- 1) калибровочного графика;
- 2) градуированного графика;
- 3) спектральной характеристики;
- 4) спектров испускания.

3. Индикационным параметром для установления качественного состава веществ спектральными методами является:

- 1) интенсивность линии;
- 2) сила тока;
- 3) оптическая плотность;
- 4) длина волны.

4. Методы анализа, основанные на способности веществ поглощать свет определённой длины волны, называются:

- 1) потенциометрическими;
- 2) спектрофотометрическими;
- 3) фотоэмиссионными;
- 4) радиометрическими.

5. Метод плазменной фотометрии нашёл преимущественное применение при анализе ... металлов.

- 1) переходных;
- 2) щелочных и щелочноземельных;
- 3) тугоплавких;
- 4) благородных.

6. В основе фотометрического метода анализа лежит уравнение:

- 1) Нернста;
- 2) Ламберта – Бугера – Бера;
- 3) Фарадея;
- 4) Гиббса.

7. Прямое фотометрирование возможно лишь для веществ, способных образовывать соединения:

- 1) светопоглощающие;
- 2) светоотражающие;
- 3) светопреломляющие;
- 4) светорассеивающие.

8. Рефрактометрический метод анализа основан на измерении коэффициента ... света.

- 1) преломления;
- 2) отражения;
- 3) пропускания;
- 4) рассеяния.

9. В методе спектрофотометрии измеряемая величина, значение которой линейно зависит от концентрации анализируемого вещества, называется:

- 1) длиной волны;
- 2) оптической плотностью;
- 3) частотой излучения;
- 4) интенсивностью падающего света.

10. Объектами спектрофотометрического анализа являются:

- 1) эмульсии;
- 2) аэрозоли;
- 3) растворы;
- 4) суспензии.

11. Спектральный метод анализа:

- 1) потенциометрический;
 - 2) фотометрический;
 - 3) хроматографический;
 - 4) полярографический.
12. Какие методы относят к молекулярно-абсорбционным?
- 1) спектрофотометрия;
 - 2) фотоэлектроколориметрия;
 - 3) колориметрия;
 - 4) атомно-абсорбционные.
13. Какая физическая константа измеряется в рефрактометрии?
- 1) угол вращения;
 - 2) показатель преломления;
 - 3) оптическая плотность;
 - 4) интенсивность окраски.
14. От чего зависит показатель преломления:
- 1) от длины волны света;
 - 2) концентрации;
 - 3) природы вещества и растворителя;
 - 4) температуры.
15. Как изменится оптическая плотность раствора при увеличении толщины светопоглощающего слоя?
- 1) увеличится;
 - 2) уменьшится;
 - 3) останется прежней;
 - 4) зависит от природы вещества.
16. Как изменится оптическая плотность раствора $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ если его концентрация уменьшится в 2 раза?
- 1) уменьшится в 2 раза;
 - 2) увеличится в 2 раза;
 - 3) останется прежней;
 - 4) увеличится в 4 раза.
17. Длина волны 280 нм – это:
- 1) ультрафиолетовый спектр;
 - 2) инфракрасный спектр;
 - 3) видимый свет;
 - 4) X-лучи.

18. Длина волны 520 нм – это:
- 1) ультрафиолетовый спектр;
 - 2) инфракрасный спектр;
 - 3) видимый свет;
 - 4) X-лучи.
19. Какие соединения можно количественно определять фотозлектроколориметрически без проведения химической реакции?
- 1) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$;
 - 2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$;
 - 3) Na_2SO_4 ;
 - 4) KSCN .
20. Молярный коэффициент светопоглощения – это поглощение света раствором:
- 1) концентрацией 10 моль/л;
 - 2) толщиной слоя 1 см;
 - 3) концентрацией 1 моль/л;
 - 4) толщиной слоя 1 дм.
21. Как называются методы, основанные на измерении характеристик света, излучаемого атомами и ионами вещества в газообразном состоянии?
- 1) абсорбционная спектроскопия;
 - 2) эмиссионная спектроскопия;
 - 3) потенциометрия;
 - 4) ИК-спектроскопия.
22. Молекулярно-абсорбционные методы основаны на измерении:
- 1) интенсивности излучения света;
 - 2) светопоглощения молекулами вещества;
 - 3) светопоглощения атомами вещества;
 - 4) показателя преломления света.
23. Атомно-абсорбционный анализ используют для анализа...
- 1) лёгких металлов;
 - 2) тяжёлых металлов;
 - 3) активных неметаллов;
 - 4) неактивных неметаллов.

24. Атомно-эмиссионный анализ...

- 1) основан на исследовании спектров поглощения;
- 2) основан на исследовании спектров испускания;
- 3) применяется для анализа органических веществ;
- 4) применяется для разделения и анализа смесей веществ.

25. Фотометрия пламени...

- 1) разновидность атомно-эмиссионного анализа;
- 2) разновидность атомно-абсорбционного анализа;
- 3) применяется для анализа активных металлов;
- 4) применяется для анализа неметаллов.

Список литературы

1. Амелин В. Г. Спектроскопические методы анализа: практикум. Владимир: Изд-во Владимир. гос. ун-та, 2008. 48 с.
2. Данилина Е. И. Спектрофотометрический анализ: учеб. пособие для лаб. работ. Челябинск: ЮУрГУ, 2011. 34 с.
3. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учеб. пособие / А. В. Васильев [и др.]. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
4. Инфракрасная спектроскопия как метод анализа объектов окружающей среды. URL: <https://pandia.ru/text/80/369/12683.php> (дата обращения: 31.03.2020). Текст: электронный.
5. Кириллова Е. А., Маряхина В. С. Методы спектрального анализа: учеб. пособие. Оренбург: ОГУ, 2013. 105 с.
6. Колесник И. В., Саполетова Н. А. Инфракрасная спектроскопия: методическая разработка. М.: МГУ, 2011. 88 с.
7. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
8. Новоселова Н. В. Физико-химические методы анализа: курс лекций. Красноярск: Краснояр. гос. аграрн. ун-т, 2009. 163 с.
9. Поддубная О. В., Булак Т. В., Седнев К. В. Физико-химические методы анализа сельскохозяйственных объектов: курс лекций. Горки: Белар. гос. сельскохоз. акад., 2017. 164 с.
10. Спектроскопические методы анализа. URL: <http://crus55.narod.ru/11.htm> (дата обращения: 31.03.2020). Текст: электронный.
11. Специализированный практикум по физико-химическим методам анализа: электронная и ИК-спектроскопия отражения, люминесцентная и рентгенофлуоресцентная спектроскопия, реф-

рактометрия, термометрия, кинетическая рН-метрия, индикаторный метод – РЦА. Теория и практика: учеб.-метод. пособие Ч. II / А. П. Нечипоренко [и др.]. СПб.: Университет ИТМО, 2016. 181 с.

12. Химия координационных соединений: метод. указания к лаб. занятиям и самостоятельной работе / сост. В. В. Ченская. Кемерово: КузГТУ, 2016. URL: library.kuzstu.ru>meto (дата обращения: 30.03.2020). Текст: электронный.

13. Чакчир Б. А., Алексеева Г. М. Фотометрические методы анализа: метод. указ. СПб.: СПХФА, 2002. 44 с.

14. Якунина И. В., Попов Н. С. Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг: учеб. пособие. Тамбов: Изд-во Тамбов. гос. техн. ун-та, 2009. 188 с.

Часть 4. Методы хроматографии в определении загрязняющих веществ

Хроматография – один из наиболее часто используемых аналитических методов. Хроматографическими методами можно проанализировать газообразные, жидкие и твёрдые вещества с молекулярной массой от 1 до 10^6 .

С помощью данного метода получена обширная информация о строении и свойствах многих классов органических соединений. Хроматографию с успехом применяют в исследовательских и практических целях в самых разных областях биологии, экологии, медицины, промышленности и сельского хозяйства: экологический мониторинг, установление структуры ДНК, белков, выделение и очистка антибиотиков, витаминов, гормонов, алкалоидов, пестицидов, разделение и анализ многокомпонентных смесей, контроль производства и качества продукции, выделение искусственно полученных трансурановых элементов и др.

Материалы самой представительной конференции по аналитической химии в мире – Питтсбургской конференции по аналитической химии и прикладной спектроскопии (*PITTCON*), которая проходит ежегодно в США, наглядно демонстрируют современное состояние и перспективы развития хроматографических методов. Более 40 % из всех представленных докладов – по хроматографии (рис. 23). Такие достоинства, как универсальность, экспрессность и чувствительность, делают хроматографию важнейшим аналитическим методом.

Хроматография – это физико-химический метод разделения и определения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной.

Неподвижной (стационарной) фазой служит твёрдое пористое вещество или плёнка высококипящей органической жидкости, нанесённая на твёрдое вещество. Подвижная фаза (ПФ) представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу. Компоненты анализируемой смеси должны хорошо растворяться в подвижной фазе и иметь умеренное сродство к неподвижной фазе. Константы равновесия компонентов смеси должны достаточно различаться, чтобы было возможно их разделение. Растворённое вещество, покидающее жидкую фазу вместе

с элюентом, называется *элюатом*. Процесс перемещения образца с элюентом называется *элюированием*.

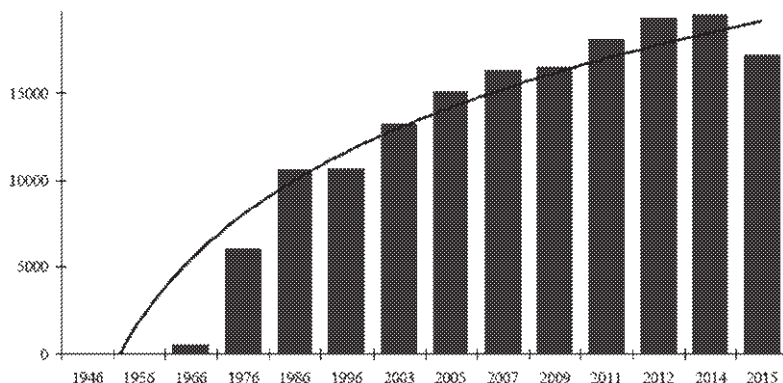


Рис. 23. Количество публикаций, содержащих слово «хроматография» (база данных "PubMed")

Сорбцию можно осуществить двояко: *статическая сорбция* – процесс протекает при относительном покое обеих фаз и завершается установлением равновесного распределения веществ между фазами; *динамическая сорбция* – процесс, в котором происходит направленное перемещение подвижной фазы относительно неподвижной.

Хроматография – это динамический процесс. Многократность актов сорбции/десорбции разделяемых компонентов обеспечивает большую эффективность хроматографического разделения по сравнению со статическими методами сорбции и экстракции.

Хроматография – гибридный метод анализа, в котором хроматографический процесс является частью общей аналитической системы, сочетающей разделение и измерение. Метод позволяет не только разделять многокомпонентную смесь, но идентифицировать и определять её количественный состав.

Хроматограмма представляет собой ряд пиков, причём количество каждого компонента пропорциональна площади А соответствующего пика (рис. 24, 25).

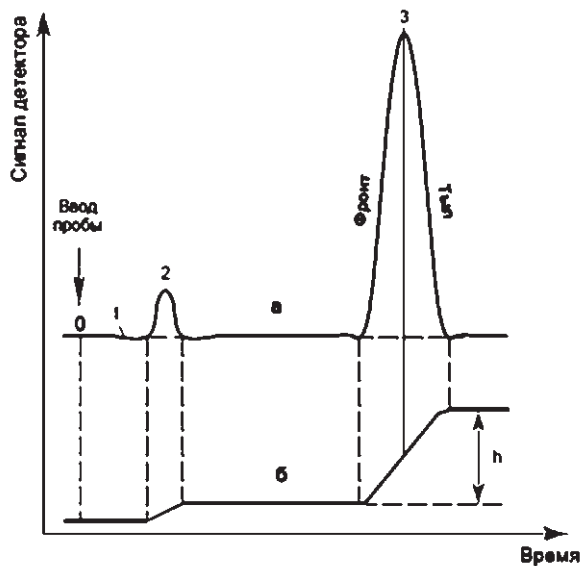
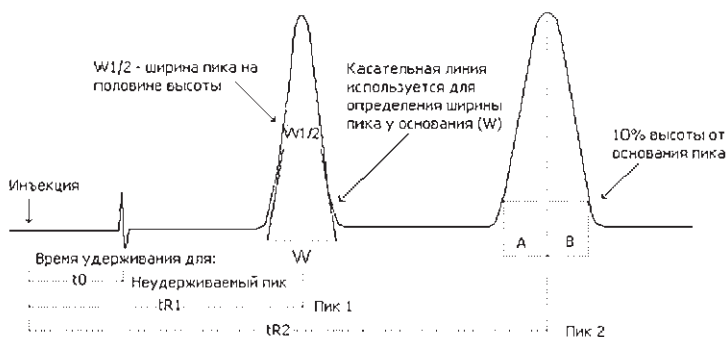


Рис. 24. Дифференциальная (а) и интегральная (б) хроматограммы:
1 – нулевая шкала; 2 – пик несорбирующего вещества; 3 – пик определяемого компонента



Эффективность колонки

$$N_{W1/2} = 5.54 \left(\frac{tR}{W1/2} \right)^2$$

Асимметрия пика

$$A_S = \frac{B}{A}$$

Рис. 25. Аналитические характеристики хроматограммы

Чувствительность – характеризует отношение сигнала детектора к количеству вещества. От чувствительности зависит выбор величины пробы и возможность использования разных типов колонок. Применение высокочувствительных детекторов позволяет уменьшить величину пробы, что улучшает качество разделения компонентов анализируемой смеси.

Для объяснения явлений, происходящих при хроматографировании, расчёте длины колонок, положения и формы пиков, выборе оптимальных условий процессов, существует два подхода – *теория теоретических тарелок* и *кинетическая теория*.

Теория теоретических тарелок рассматривает процесс хроматографирования как результат совокупности дискретных актов распределения в колонке в целом.

Теоретическая тарелка – абстрактная величина, её можно представить в виде узкого слоя колонки, в котором достигается равновесие между подвижной и неподвижной фазами. Число теоретических тарелок N рассчитывается как отношение общей длины (L) колонки к высоте (H), эквивалентной теоретической тарелке: $N = L / H$. Высота тарелки и число теоретических тарелок характеризуют эффективность колонки.

Приборы в хроматографии. Для проведения хроматографических анализов применяются специальные приборы – хроматографы. На рис. 26 и 27 изображён один из таких аппаратов и принцип его работы.



Рис. 26. Хроматограф

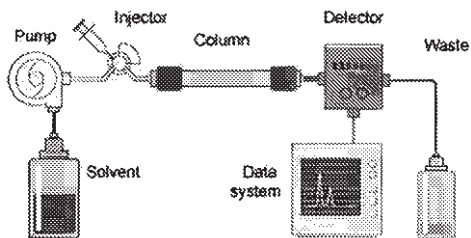


Рис. 27. Принцип работы хроматографа

Хроматограф включает в свой состав: 1) систему подготовки подвижной фазы (установка, стабилизация и очистка потоков газа, жидкостей); 2) систему подачи в колонку подвижной фазы с постоянной объёмной скоростью; 3) автоматические регуляторы давления и (или) расхода ПФ; 4) систему ввода пробы – дозирующее устройство, позволяющее вводить в поток ПФ непосредственно перед колонкой определённое количество анализируемой смеси.

Разделённые в колонке компоненты с ПФ подаются в *детектор*, который преобразует возникающее изменение физических или физико-химических свойств бинарных смесей (по сравнению с ПФ) в электрический *сигнал*. Величина сигнала зависит как от природы компонента, так и от содержания его в анализируемой смеси, детектора с системой сбора и обработки данных, системы термостатирования.

Детектор – прибор непрерывного действия, дающий отклик на соединения в элюате. Комплект современного хроматографа содержит несколько детекторов. Они подразделяются на: селективные и универсальные, интегральные и дифференциальные, потоковые и концентрационные. Наибольшее распространение получили в силу универсальности и высоких эксплуатационных качеств детекторы ПИД и ДТП; *UV*, *DAD* и *Flu*.

Интегральный детектор – регистрирует изменение во времени суммарного количества выходящего из колонки компонента (например, общий объём или количество раствора), израсходованного на нейтрализацию анализируемого вещества. Эти детекторы имеют весьма ограниченное применение из-за большой инерционности и недостаточной универсальности. *Дифференциальный*

детектор – измеряет мгновенную концентрацию или массовую скорость вещества в потоке носителя.

Обработка хроматографических данных. Хроматография позволяет разделять не только компоненты смеси, но и определять её качественный и количественный состав, поскольку положения хроматографического пика на хроматограмме (удерживаемый объём и время удерживания) для данной системы характеризует природу изучаемого вещества. Площадь пика, ограниченная кривой и нулевой линией детектора, пропорциональна количеству исследуемого вещества, прошедшего через детектор.

Классификация хроматографических методов

Метод хроматографии был открыт М. С. Цветом, который в 1903 г. опубликовал статью, где сформулировал принцип нового метода и наглядно показал возможность разделения хлорофилловых пигментов с помощью углекислого кальция (адсорбента). Однако предложенный метод не использовался до 1930 г., когда немецкие биохимики Кун, Ледерер, Винтерштейн повторили опыты Цвета, разделили каротин на отдельные предсказанные изомеры и метод стал развиваться в разных направлениях.

По агрегатному состоянию фаз хроматографию разделяют на газовую и жидкостную. Газовая хроматография включает газожидкостную и газотвердофазную, жидкостная – жидкостно-жидкостную и жидкостно-твердофазную. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата выделяют: *адсорбционную* – основанную на различии в адсорбируемости веществ твёрдым сорбентом; *распределительную* – по различной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах (жидкостная хроматография); *ионообменную* – по разной способности веществ к ионному обмену; *эксклюзионную* – основанную на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ; *аффинную* – на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов (например, антитело

и антиген, гормон и рецептор и др.). Существует *осадочная хроматография*, основанная на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом; *адсорбционно-комплексобразовательная*, при которой образуются координационные соединения разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента.

Классификация по механизму взаимодействия условна: её используют в том случае, если известен доминирующий механизм; часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.

По технике выполнения выделяют *колоночную* хроматографию, когда разделение проводится в специальных колонках, заполненных сорбентом, и *плоскостную* – разделение на специальной бумаге (*бумажная*) или в тонком слое сорбента (*тонкослойная*).

В зависимости от *цели проведения* хроматографического процесса различают *аналитическую* (качественный и количественный анализ); *препаративную* (для получения веществ в чистом виде, концентрирования и выделения микропримесей); *промышленную* (производственную) хроматографию – для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик). Метод часто используют для исследовательских целей при изучении растворов, каталитических процессов, кинетики химических процессов и т. п.

Классификация *по способам проведения анализа* подразделяет хроматографию на три вида: 1) фронтальный, 2) проявительный, 3) вытеснительный. *Фронтальный метод* наиболее прост по выполнению. Через хроматографическую колонку с сорбентом непрерывным потоком пропускают раствор (газовую смесь) исследуемых веществ, сорбируемость которых увеличивается в ряду $A < B < C$, соответственно этому компоненты располагаются в колонке. Недостатком является неполное разделение веществ, поэтому данный способ широко не применяется, но используется для очистки и умягчения воды ионообменными материалами; очистки воздуха от токсичных веществ, концентрирования ценных веществ из сточных промышленных вод предприятий; очистки лекарственных препаратов и пищевых продуктов с помощью ионообменников.

Проявительный (элюентный) метод позволяет полностью разделить многокомпонентную смесь. Хроматографическую колонку промывают растворителем или газом-носителем (элюентом), обладающим меньшей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. Далее в колонку вводят исследуемую смесь в виде порции раствора или газа, а не непрерывно, и продолжают пропускать элюент. Разделяемые вещества перемещаются вдоль колонки с разными скоростями в соответствии с их сорбируемостью, а на выходе детектор фиксирует их концентрацию в виде кривой из ряда пиков, число которых соответствует числу разделённых компонентов. Данный способ широко применяется в жидкостной и газовой хроматографии, что обусловлено чистотой выходящих из колонки компонентов смеси и их последующего возможного исследования другими методами анализа. Качественный и количественный состав анализируемой смеси можно определить измерением объёмов удерживания и площадей пиков соответствующих соединений на полученной хроматограмме.

Вытеснительный метод отличается от описанных выше тем, что после введения пробы исследуемой смеси колонку промывают растворителем или газом-носителем, к которым добавляют раствор вещества (вытеснитель), обладающего большей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. По мере продвижения по колонке элюент вытесняет вещество *С*, которое в свою очередь вытесняет вещество *В* и т. д. В результате вытесняемая смесь перемещается впереди фронта вытеснителя и скорость движения вещества равна скорости движения вытеснителя. Разделяемые вещества на колонке и в элюате располагаются последовательно друг за другом, выделяются в чистом виде, но не количественно, так как зоны компонентов не разделены промежутками чистого сорбента. Невозможность получения на выходе из колонки достаточно чистых компонентов разделяемой смеси, длительность процесса разделения затрудняют использование этого метода в аналитических целях. Для препаративных целей метод может применяться (с высокоактивными и доступными адсорбентами – активированными углями) с достаточной производительностью. Достоинством метода является также то, что зоны не размываются в отличие от проявительного анализа.

Выбор конкретных условий проведения хроматографического анализа определяется природой и составом анализируемого объекта (рис. 28, 29).

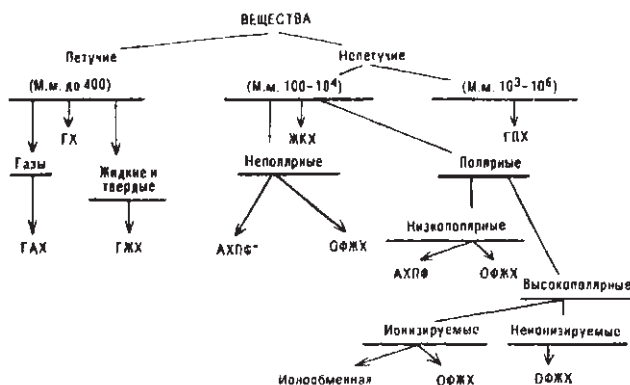


Рис. 28. Схема выбора вида хроматографического анализа

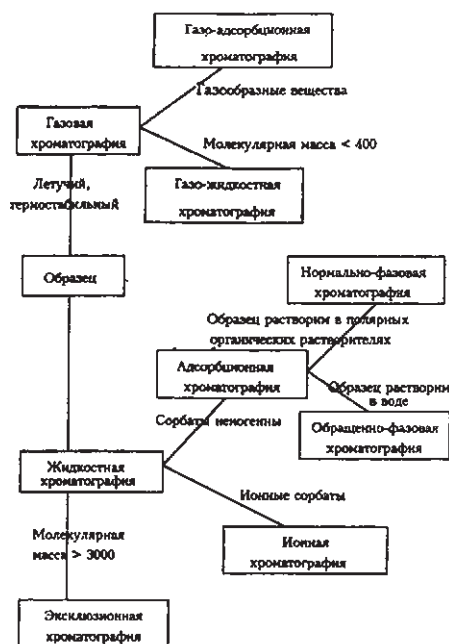


Рис. 29. Схема выбора варианта хроматографического анализа

Возможности современной хроматографии

Приступая к использованию того или иного аналитического метода для решения конкретной задачи, необходимо выяснить, можно ли в принципе достичь избранным путём желаемой цели. В противном случае необоснованное применение метода может привести к принятию неверных решений в исследованиях и производстве.

По экспертным оценкам хроматография относится к выдающимся открытиям XX в., которые в наибольшей степени преобразовали науку. Ни один физико-химический аналитический метод не может конкурировать с хроматографией по универсальности применения и эффективности разделения даже небольших количеств многокомпонентных смесевых веществ.

Являясь высокоэффективным и высокоселективным методом, хроматография незаменима при разделении сложных объектов, содержащих множество индивидуальных веществ с близкими физико-химическими характеристиками (нефть, лекарственные препараты, вещества растительного происхождения, кровь). В нефтехимической и газовой промышленности на долю хроматографии приходится 90% всех выполняемых анализов. Около 30% анализов по контролю состояния окружающей среды (загазованность воздуха, анализ сточных вод и др.) осуществляется с использованием хроматографических методов анализа.

Хроматографические методы обладают высокой чувствительностью (до 10–8%) и точностью (до 0,5%), хорошей воспроизводимостью результатов, экспрессностью, доступностью для специалистов применяемой аппаратурной базы. Описанные преимущества метода обусловлены следующими факторами:

1. Разделение носит динамический характер, акты сорбции / десорбции разделяемых компонентов повторяются многократно. Этим обусловлена значительно большая эффективность хроматографического разделения по сравнению со статическими методами сорбции и экстракции.

2. При разделении используют различные типы взаимодействия сорбатов и неподвижной фазы: от чисто физических до хемосорбционных. Это обуславливает возможность селективного разделения широкого круга веществ.

3. На разделяемые вещества можно накладывать различные дополнительные поля (гравитационное, электрическое, магнитное и др.), которые, изменяя условия разделения, расширяют возможности применения.

4. Хроматография – гибридный метод, сочетающий одновременное разделение и определения нескольких компонентов.

5. Метод позволяет решать как аналитические задачи (разделение, идентификация, определение), так и препаративные (очистка, выделение, концентрирование). Решение этих задач можно сочетать, выполняя их в режиме *on-line*.

Таким образом, хроматография является рутинным и научно-исследовательским методом качественного и количественного анализа материалов и веществ.

Метод постоянно развивается, совершенствуется: создаются новые методы, детекторы, методы пробоподготовки и концентрирования, хроматографы (газовые, жидкостные, ионные, сверхкритические, эксклюзионные) лабораторные, портативные (полевые) и промышленные автоматические. Ведутся работы по микрофлюидным системам, хроматографам на чипах.

Качественный хроматографический анализ веществ

Традиционно качественное определение веществ предшествует количественному. Качественными характеристиками хроматографируемых веществ в определённых условиях проведения опыта служат удерживаемый объём и время удерживания. Качественный анализ основан на измерении и сопоставлении этих величин.

Основными способами идентификации веществ являются:

1. *Метод метки*. Первый вариант метода основан на том, что в одинаковых условиях экспериментально определяют время удерживания эталонных (метка) и анализируемых веществ, сравнивая их. Равенство параметров удержания позволяет идентифицировать вещество. Второй вариант заключается в том, что в анализируемую смесь вводят эталонный компонент (метка), присутствие которого в смеси предполагается. Увеличение высоты соответствующего пика по сравнению с высотой пика до введения добавки свидетельствует о наличии этого соединения в смеси.

2. *Использование литературных значений параметров удерживания.*

3. *Использование графических зависимостей.* Для идентификации строят графические зависимости логарифмов параметров удерживания от физико-химических свойств веществ (например, числа атомов углерода, температуры кипения гомологов, молекулярных масс и др.).

4. *Использование индексов Ковача.* Индексы удерживания Ковача представляют собой число атомов углерода в молекуле, умноженное на 100. Они не зависят от условий процесса хроматографического разделения и имеют постоянные значения для членов гомологического ряда. Сопоставляя полученное значение с табличным, идентифицируют анализируемое вещество.

В качественном анализе токсикантов одним из подходящих методов является тонкослойная хроматография (ТСХ), которая особенно эффективна для предварительного разделения (по классам, группам, видам веществ) компонентов сложных смесей органических загрязнителей воды, почвы и воздуха. С помощью данного метода определяют наличие поверхностно-активных веществ (ПАВ), углеводов, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), фенолов, тяжёлых металлов, пестицидов в природных объектах.

Например, для определения неионных ПАВ в сточных и речных водах используют пластинки со слоем силикагеля. На пластину наносят хлороформный экстракт ПАВ и разделяют их при использовании в качестве подвижной фазы смесей этилацетата, воды, уксусной кислоты. Обнаруживают при опрыскивании смесью реактива Бургера, фосфорной кислоты, этанола и раствора BaCl_2 , – ПАВ проявляются в виде розовых пятен. Метод позволяет определить в воде от 0,1 до 1,0 мг/л неионогенных поверхностно-активных веществ. Из сточных вод в этих условиях экстрагируются ионные ПАВ, но они движутся вместе с фронтом растворителя и не проявляются.

Тонкослойная хроматография является недорогим и эффективным методом разделения, идентификации и полуколичественного определения пестицидов в почвах. В качестве примера можно привести метод определения альдрина и гептахлора на пластин-

ках с оксидом алюминия; для их элюирования используют смесь изооктана и пиридина, обнаружение производят опрыскиванием реагентом Митчела с последующим УФ-облучением.

Количественный хроматографический анализ соединений

В основе количественного анализа лежит зависимость площади пика (или высоты) от количества вещества. Существуют различные способы определения площади пиков: по формуле; при помощи планиметра; взвешиванием вырезанных пиков (пики на хроматограмме копируют на однородную бумагу, вырезают и взвешивают); при помощи электронного интегратора, ЭВМ. Точность количественного хроматографического анализа в значительной степени определяется выбором наиболее рационального метода расчёта концентрации веществ. Основными методами являются: метод абсолютной калибровки, метод внутренней нормализации, метод внутреннего стандарта.

Метод простой нормировки. Чем большее количество компонента попадает с пробой в хроматограф, тем больше площадь под соответствующим пиком. Эту общую закономерность используют в количественном анализе. Однако содержание вещества в пробе обусловлено двумя причинами: объёмом введённой в прибор пробы и концентрацией компонентов в ней. Исключить влияние дозирования на результаты помогает приём расчёта, основанный на измерении относительных площадей. Эксперименты показывают, что даже при широком варьировании объёма пробы отношения площадей под пиками для любой пары компонентов сохраняются неизменными. В количественном анализе определяют относительные площади, как отношение площади данного пика к сумме площадей всех пиков пробы.

Содержание компонента в смеси (%): $C_i = (S_i / \sum S_i) \cdot 100$, где S_i – площадь пика i -го компонента; $\sum S_i$ – сумма площадей пиков всех компонентов смеси.

Зависимость действует только в смесях, составленных из членов гомологических рядов, и при использовании в качестве газа-носителя водорода или гелия. В таком случае величина измеряемого параметра от концентрации одинакова для всех компонентов смеси. Во всех остальных случаях следует учитывать раз-

личную чувствительность детектора хроматографа по отношению к компонентам анализируемой смеси.

Метод нормировки с калибровочными коэффициентами. Для определения калибровочных коэффициентов составляют смесь с одинаковым содержанием компонентов и записывают хроматограмму. Различия в площадях под пиками компонентов смеси в этом случае определяются только чувствительностью детектора. Принимают за единицу площадь под пиком для одного из компонентов. По отношению площадей для каждого из остальных пиков к выбранному пику можно оценить относительные чувствительности детектора, рассчитав, таким образом, калибровочные коэффициенты.

Метод применим, если все компоненты смеси обнаружены детектором и чётко видны на хроматограмме. При анализе сложных смесей не всегда требуется количественное определение всех компонентов. Некоторые из них могут оставаться вообще не идентифицированными. Для таких случаев используют другой метод – метод внутреннего стандарта.

Метод внутреннего стандарта. В анализируемую смесь массой m вводят точное количество стандартного вещества m_A . Хроматографический пик стандарта не должен накладываться на пики компонентов смеси. Стандарт – это не обязательно какой-то компонент смеси, но вещество должно быть близким по физико-химическим свойствам к компонентам смеси. Время удерживания стандарта должно составлять около половины времени записи хроматограммы. Количественный анализ заключается в сопоставлении площадей под пиками компонентов и стандарта.

Метод абсолютной калибровки. Суть метода заключается в том, что экспериментально определяют зависимость одного из параметров пика – площади или высоты – от концентрации вещества. Затем строят калибровочный график в координатах: $S = f(C)$ или $S = f(h)$. В тех же условиях получают хроматограмму анализируемой смеси. Замеряют параметры пика вещества и по графику находят его концентрацию в смеси. Метод простой, достаточно точный, используется для определения микропримесей, а также не требует чёткого разделения всех компонентов смеси, а только интересующих.

Выбор количественного метода анализа в хроматографии зависит от цели исследования, природы и свойств анализируемых веществ, сорбентов, растворителей, целесообразности, экономичности, материальных и интеллектуальных ресурсов (рис. 30).



Рис. 30. Основные этапы методических подходов, используемых при разработке способов количественного химического анализа соединений в пробах объектов окружающей среды

Наиболее перспективным из имеющихся методов физико-химического анализа водной среды является хроматографический метод, который получил широкое применение в практике гигиенических исследований. Так, например, исследование чистоты воды, процессы обнаружения и количественного анализа примесей в воде основаны на способе окисления и регистрации окислительных реакций. Это позволяет в автоматическом режиме определять общее количество примесей в воде вплоть до концентраций близких к нулевым. Временные затраты на полное измерение загрязнённости воды одной пробы составляют не более пяти минут, а большая часть обобщённой информации поступает

в течение 60 с, определяя возможность проведения высокоточного экспресс измерения.

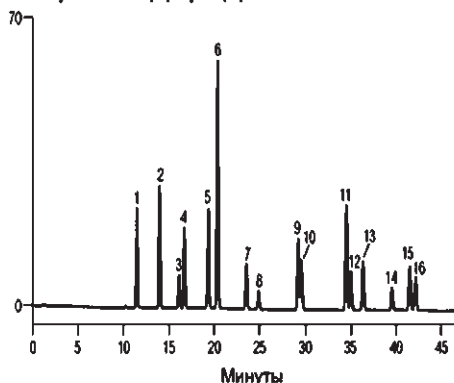
Метод ВЭЖХ (высокоэффективной жидкостной хроматографии) широко применяется в анализе лекарственного сырья и биологически активных веществ, выделенных из него. ВЭЖХ сыграла одну из основных ролей в расшифровке генома человека, в последние годы успешно решает задачи протеомики, является эффективным методом, позволяющим обеспечить количественный контроль содержания витаминов в многокомпонентных объектах. Примеры хроматограмм различных объектов приведены на рис. 31 и 32.

Сочетание хроматографии с другими инструментальными методами позволяет повысить эффективность анализа. Анализ научной литературы и нормативных документов показывает, что хроматографические методы широко применяются для определения чистоты лекарственных средств, для эколого-аналитического мониторинга супертоксикантов – хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов, полихлорированных дибензо-п-диоксинов, дибензофуранов в объектах окружающей среды.

В настоящее время хроматография переживает период расцвета, а сфера её применения необычайно широка. Наиболее актуальными являются медико-биологическое и экологическое направления, которые открывают широкие перспективы и большие возможности для изучения живой природы, процессов метаболизма, ключевых звеньев патогенеза заболеваний и лечения, мониторинга состояния окружающей среды.

Одним из основных тенденций развития экологической химии на современном этапе является усовершенствование методик выделения и анализа природных веществ и поллютантов. Ежедневно выполняются миллионы хроматографических анализов в тысячах разнообразных государственных, производственных и научных лабораториях, что, несомненно, улучшает качество нашей жизни.

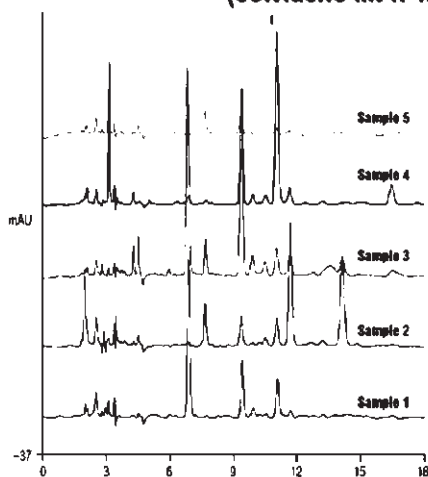
Полициклические ароматические углеводороды



Колонка: Acclaim® PA, 5 μ m
 Температура: 30°C
 Элюент: градиент ацетонитрил-вода
 Скорость потока: 2.0 мл/мин
 Объем пробы: 10 мкл
 Детектирование: флуориметрическое
 Пики:

1. Нафталин
2. Аценафтилен
3. Аценафтен
4. Флуорен
5. Фенантрен
6. Антрацен
7. Флуорантен
8. Пирен
9. Бензо[а]антрацен
10. Хризен
11. Бензо[б]флуорантен
12. Бензо[к]флуорантен
13. Бензо[а]пирен
14. Дибензо[а,h]антрацен
15. Бензо[ghi]перилен
16. Индено[1,2,3-cd]пирен

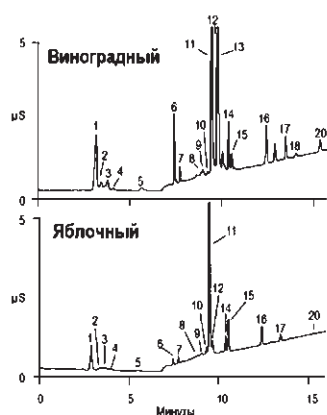
Определение меламина с помощью ВЭЖХ (согласно МУК 4.1.2420-08)



Колонка: Acclaim 120 C18, 5 μ m, 4.6x250 мм
 Температура: 40 °C
 Элюент: изократика – ацетонитрил / вода / октансульфонат
 Скорость потока: 1.0 мл/мин
 Детектирование: 240 нм
 Объем пробы: 20 мкл
 Образцы: молочный порошок
 Пики: 1. Меламин

Рис. 31. Хроматограммы загрязнителей

Профиль органических кислот в соках



Колонка: IonPac AS11
Элюент: Градиент гидроксида натрия и метанола
Детектирование: кондуктометрическое
Пики:

1. Хинат
2. Лактат
3. Ацетат
4. Гликолят
5. Формат
6. D-Галактуронат
7. Хлорид
8. Нитрат
9. Глутарат
10. Суццинат
11. Малат
12. Малонат
13. Тартрат
14. Сульфат
15. Оксалаат
16. Фосфат
17. Цитрат
18. Изоцитрат
19. цис-Аконитат
20. транс-Аконитат

Анионы в питьевой воде

Колонка: IonPac AS18

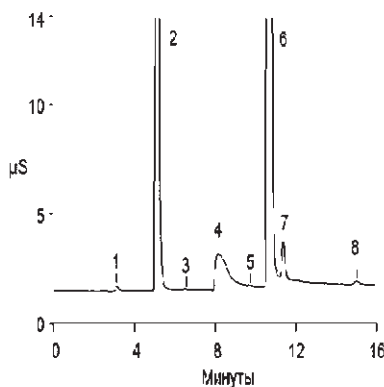
Элюент: градиент КОН

Температура: 30 °C

Скорость потока: 1.0 мл/мин

Объем пробы: 25 мкл

Детектирование: кондуктометрическое, с подавлением



- | | | |
|-------|-------------|-----------------|
| Пики: | 1. Фторид | 0.07 мг/л (ppm) |
| | 2. Хлорид | 45.3 |
| | 3. Нитрит | 0.07 |
| | 4. Карбонат | — |
| | 5. Бромид | 0.03 |
| | 6. Сульфат | 58.7 |
| | 7. Нитрат | 2.88 |
| | 8. Фосфат | 1.44 |

Рис. 32. Хроматограммы компонентов пищи и воды

Лабораторные работы

Лабораторная работа 4.1. Разделение и обнаружение катионов Hg (II), Cd (II), Pb (II), Cu (II) и измерение концентрации общего железа

Цель: научиться разделять и определять некоторые катионы тяжёлых металлов с помощью ТСХ и практическое ознакомление с методикой титриметрического анализа содержания железа в воде.

Теоретическая часть

Тонкослойная хроматография (ТСХ) по механизму разделения относится к распределительной хроматографии, по технике выполнения – к плоскостной. В методе ТСХ разделение обеспечивается движением подвижной фазы через нанесённый на подложку тонкий слой сорбента. В качестве сорбентов чаще всего применяют диоксид кремния – силикагель SiO_2 и оксид алюминия – Al_2O_3 , а также другие материалы.

Важнейшей характеристикой сорбента является его активность, т. е. способность сорбировать (удерживать) компоненты разделяемой смеси. Выбор растворителя (подвижной фазы) определяется природой сорбента и свойствами разделяемых веществ. Продвижение органического растворителя по пластине обеспечивается капиллярными силами.

Железо поступает в воду при растворении горных пород – вымывается из них подземными водами. Повышенное содержание железа наблюдается в болотных водах, в которых оно находится в виде комплексов с солями гуминовых кислот. Насыщенными железом оказываются подземные воды. В глинах много пирита FeS , и железо из него относительно легко переходит в воду. Содержание железа в поверхностных пресных водах составляет десятые доли миллиграмма. Повышенное содержание железа наблюдается в болотных водах (единицы миллиграмм). Наибольшие же концентрации железа (до нескольких десятков миллиграмм в 1 дм^3) наблюдаются в подземных водах в районах залегания сульфатных руд. В поверхностных водах содержится от 0,1 до 1 мг/дм³ железа, в подземных водах содержание железа часто превышает 15–20 мг/дм³.

Значительное количество железа поступает в водоёмы со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками. Анализ на содержание железа для сточных вод очень важен. Концентрация железа в воде зависит от pH и содержания кислорода в воде. Железо в воде колодцев и скважин может находиться как в окисленной, так и в восстановленной форме, но при отстаивании воды всегда окисляется и может выпадать в осадок.

Содержащая железо вода (особенно подземная) прозрачна и чиста на вид. Однако при непродолжительном контакте с кислородом воздуха железо окисляется, придавая воде желтовато-бурю окраску. Уже при концентрациях железа выше $0,3 \text{ мг/дм}^3$ такая вода способна вызвать появление ржавых потеков и пятен. При содержании железа выше 1 мг/дм^3 вода становится мутной, окрашивается в жёлто-бурый цвет, у неё ощущается характерный металлический привкус. Всё это делает такую воду практически неприемлемой как для технического, так и для питьевого применения.

В небольших количествах железо необходимо организму человека – оно входит в состав гемоглобина и придаёт крови красный цвет. Содержание железа в воде выше $1\text{--}2 \text{ мг/дм}^3$ значительно ухудшает органолептические свойства, придавая ей неприятный вяжущий вкус. Железо увеличивает показатели цветности и мутности воды. ПДК железа в воде $0,3 \text{ мг/дм}^3$ согласно СанПиН 2.1.4.1175–02 «Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников».

Практическая часть

Приборы и реактивы: водорастворимые соли ионов Hg (II), Cd (II), Pb (II), Cu (II); проявитель: 2 % KI, 10 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; подвижная фаза – 100 мл н-бутанола, 20 мл 1.5 М HCl и 0.5 мл ацетилацетона, который способствует лучшему формированию пятен, уменьшению «хвостов»; ТСХ пластинки (силуфол); растворитель для исследуемых соединений: дистиллированная вода.

Принцип метода: классическая, наиболее простая и широко используемая методика тонкослойной хроматографии включает

проведение следующих основных операций: 1) нанесение анализируемой пробы на слой сорбента; 2) разделение компонентов пробы на отдельные зоны в потоке подвижной фазы; 3) обнаружение зон на слое сорбента (часто реагентом, образующим с разделенными веществами окрашенные соединения); 4) количественная оценка полученного разделения, включая определение величины удерживания и определение содержания вещества в зонах на хроматограмме.

Ход работы

На пластинке с готовым слоем сорбента (силуфол) простым карандашом проводят стартовую линию на расстоянии 2 см от нижнего края. На стартовую линию наносят тонким капилляром пробу исследуемого раствора и пробы индивидуальных компонентов, входящих в состав смеси (стандарты или «свидетели»): по 2 мкл 0,1 М растворов Hg (II), Cd (II), Pb (II), Cu (II) и т. д. Расстояние между каплями должно быть не менее 1 см.

Для надёжности идентификации компонентов капли подсушивают. Пластинку вертикально помещают для хроматографирования в камеру, снабженную притёртой крышкой. Нижний край её погружают в растворитель не более, чем на 5 мм.

Хроматографирование продолжают до тех пор, пока элюенте поднимется на расстояние 0,5–1 см от верхнего края пластинки. После этого пластинку вынимают, отмечают линию фронта, тщательно подсушивают над песочной баней или электрической плиткой.

Для обнаружения пятен хроматограмму вначале опрыскивают 2 % раствором KI, высушивают, держат над парами концентрированного аммиака, затем обрабатывают 10 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Появление характерной окраски пятен подтверждает наличие катиона в исследуемой смеси. Место обнаружения пятна отмечают и рассчитывают R_f .

Пятна на хроматограмме располагаются по уменьшению R_f в следующем ряду: Hg (II) > Cd (II) > Pb (II) > Cu (II) (табл. 11).

Окраска пятен на хроматограмме

<i>Катион</i>	<i>Проявитель</i>	<i>Окраска пятна</i>
Hg (II)	KI	Красная
Hg (II)	(NH ₄) ₂ S	Коричнево-чёрная
Cd (II)	KI	Бесцветная
Cd (II)	(NH ₄) ₂ S	Жёлтая
Pb (II)	KI	Жёлтая
Pb (II)	(NH ₄) ₂ S	Коричневая
Cu (II)	KI	Коричневая
Cu (II)	(NH ₄) ₂ S	Тёмно-коричневая

Расчёт. Положение зоны хроматографируемого компонента устанавливают по величине коэффициента R_f , равной отношению скорости движения его зоны к скорости движения фронта растворителя. На практике величину R_f рассчитывают как отношение расстояния l , пройденного веществом, к расстоянию L , пройденному растворителем: $R_f = l/L$.

Обычно для расчёта выбирают точку в центре пятна (рис. 33). Величина R_f зависит от многих факторов: типа хроматографической бумаги (её пористости, плотности, толщины, степени гидратации) и сорбента (размера зерна, природы групп на поверхности, толщины слоя, его влажности); природы вещества, растворителей, состава подвижной фазы; условий эксперимента (температуры, времени хроматографирования и т. п.). При постоянстве всех параметров хроматографирования значение коэффициента R_f определяется только индивидуальными свойствами каждого компонента. Эффективность БХ и ТСХ также зависит от селективности и чувствительности реакций, используемых для обнаружения компонентов анализируемой смеси. Обычно используют реагенты, образующие с определяемыми компонентами окрашенные соединения – проявители.

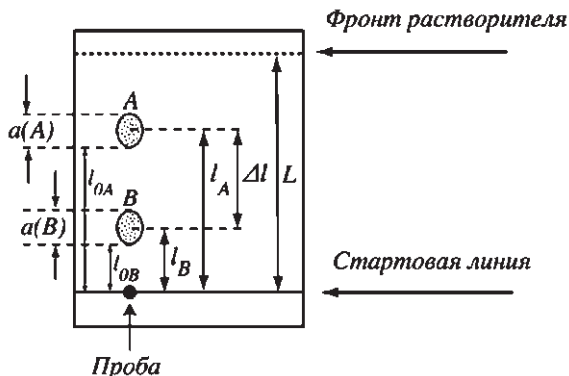


Рис. 33. Определение на хроматограмме величин R_f для компонентов A и B , степени их разделения R_s и числа теоретических тарелок N

Для более надёжной идентификации разделяемых компонентов применяются «свидетели» – растворы стандартных веществ (в том же растворителе, что и проба), наличие которых предполагается в анализируемом образце. Стандартное вещество наносят на стартовую линию рядом с анализируемой пробой и хроматографируют в одних условиях. На практике часто используют относительную величину: $R_{f, rel} = R_{f, x} / R_{f, stand}$

Эффективность хроматографического разделения характеризуют числом эквивалентных теоретических тарелок и их высотой. Так, в методе ТСХ число эквивалентных теоретических тарелок N для компонента A разделяемой смеси рассчитывают по формуле: $N_A = 16(l_{OA} / a(A))^2$.

Высота эквивалентной теоретической тарелки H_A составляет:

$$H_A = l_{OA} / n = a(A)^2 / 16 \cdot l_{OA}$$

Разделение практически возможно, если $R_f(A) - R_f(B) \geq 0,1$. Для характеристики разделения двух компонентов A и B используют степень (критерий) разделения R_s : $R_s = \Delta l / [a(A)/2 + a(B)/2] = 2\Delta l / [a(A) + a(B)]$, где Δl – расстояние между центрами пятен компонентов A и B ; $a(A)$ и $a(B)$ – диаметры пятен A и B на хроматограмме соответственно.

Чем больше R_s , тем чётче разделены пятна компонентов A и B на хроматограмме. Условия хроматографирования подбирают так, чтобы величина R_s отличалась от нуля и единицы, оптимальное значение R_s составляет 0,3 – 0,7.

Для оценки селективности разделения двух компонентов A и B используют коэффициент разделения α : $\alpha = I_B / I_A$

Если $\alpha = 1$, то компоненты A и B не разделяются.

Сделайте вывод по лабораторной работе.

Лабораторная работа 4.2. Ионообменная хроматография. Определение содержания в растворе нейтральных солей

Цель: определить содержание в растворе нейтральных солей с применением катионита.

Теоретическая часть

Определение основано на том, что при пропускании раствора нейтральной соли (например, KCl , $NaNO_3$, K_2SO_4 и др.) через колонку с сильнокислотным катионитом; в H^+ -форме катионы соли обмениваются на ионы водорода, при этом выделяется сильная кислота в количестве, эквивалентном содержанию соли в растворе: $RH + KCl = RK + HCl$.

Количество выделившейся кислоты в элюате (элюат – раствор, вытекающий из колонки) определяют титрованием щелочью: $HCl + KOH = KCl + H_2O$.

В качестве сильнокислотного катионита можно использовать в этом случае катионит марки КУ-2 в H^+ -форме.

Практическая часть

Приборы и реактивы: колонка (бюретка) с катионитом (КУ-2), метилоранж, мерные колбы, конические колбы, пипетки, стеклянные палочки, бюретка, стаканы, воронки, пробирки, КОН (0,01 н.), анализируемый раствор нейтральной соли, вода (дист.).

Ход работы

Готовят колонку с катионитом к работе, проверяя элюат из колонки на нейтральность. Для этого отбирают в маленькую пробирку вытекающий из колонки раствор и прибавляют индикатор метилоранж. Если при этом окраска раствора в пробирке станет жёлтой, считают, что элюат имеет нейтральную среду

и колонка с катионитом готова к проведению дальнейших работ. В случае, если метилоранж в элюате окрашен в розовый или оранжевый цвет, через колонку с катионитом пропускают небольшими порциями по 10–15 мл дистиллированную воду до тех пор, пока среда элюата не станет нейтральной.

Анализируемый раствор нейтральной соли, помещённый в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл раствора и пропускают через подготовленную колонку с катионитом со скоростью примерно 2 капли в 1 с. Вытекающий из колонки раствор собирают в коническую колбу. Для полного вымывания выделившейся кислоты через колонку пропускают дистиллированную воду небольшими порциями по 10–15 мл, собирая промывные воды в ту же коническую колбу до тех пор, пока среда в элюате не станет нейтральной (проверяют по метилоранжу, отбирая небольшие порции элюата в пробирку).

Затем содержимое конической колбы оттитровывают 0,01 н раствором КОН в присутствии метилового оранжевого (раствор титранта готовят заранее в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавлением 0,1 н КОН). Определение нейтральной соли проводят до получения 3 воспроизводимых результатов.

При выполнении работы следует помнить, что над слоем катионообменника всё время должна находиться жидкость. В случае образования в колонке пузырьков воздуха катионообменник следует взрыхлить стеклянной палочкой.

Содержание соли, m , мг, вычисляют по формуле:

$$m = (C_{\text{н}} \cdot V)_{\text{кон}} \cdot M_{\text{э}} \cdot (V_{\text{к}} / V_{\text{а}}),$$

где C – молярная концентрация эквивалента рабочего раствора,

$M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента анализируемой соли, г/моль;

$V_{\text{к}}$ – общий объём анализируемого раствора, мл; $V_{\text{а}}$ – аликвотная часть анализируемого раствора, мл.

Сделайте вывод по лабораторной работе.

Лабораторная работа 4.3. Определение динамической обменной ёмкости катионита

Цель: определить динамическую обменную ёмкость катионита.

Теоретическая часть

Свойство ионита поглощать определённое количество ионов из раствора характеризуется обменной ёмкостью. Обменную ёмкость выражают количеством миллимоль-эквивалентов обмениваемого иона на единицу массы сухой смолы или объёма набухшего ионита (мэкв/г или мэкв/мл).

В настоящее время ионный обмен широко используется для устранения жёсткости природных вод, которая обусловлена наличием в воде солей кальция и магния. При пропускании такой воды через колонку с катионитом в Na^+ -форме, катионы магния и кальция поглощаются ионитом, а вместо них в элюат поступает эквивалентное количество ионов натрия. Определение обменной ёмкости катионита в этой работе практически сводится к фиксации момента проскока, когда часть ионов кальция и магния будет проходить в элюат, хотя пропускаемая через катионит жёсткая вода ещё будет обменивать ионы кальция и магния на ионы натрия.

Практическая часть

Приборы и реактивы: колонка (бюретка) с катионитом (КУ-2), метилоранж, мерные колбы, конические колбы, пипетки, стеклянные палочки, бюретка, стаканы, воронки, пробирки, шпатель, аммиачный буфер, индикатор эриохром черный, ЭДТА (Трилон Б), вода (дист.).

Ход работы

1. Определите жёсткость пропускаемой через катионит исходной воды.

2. Определите динамическую обменную ёмкость (ДОЕ) катионита, пропуская исходную воду с установленной жёсткостью через катионит в Na^+ -форме и фиксируя момент проскока ионов кальция и магния в вытекающем из колонки растворе (элюате).

Определение жёсткости воды. В коническую колбу вместимостью 250 мл вносят пипеткой 10 мл жёсткой воды, приливают

цилиндром 90 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачного буфера, добавляют щепотку индикатора эриохром чёрного или хром тёмно-синего цвета. Содержимое колбы титруют раствором трилона Б, добавляя его по каплям до перехода фиолетово-красного оттенка в синий. Титрование повторяют до получения 3 воспроизводимых результатов.

Расчёт жёсткости воды проводят по формуле:

$$Ж(H_2O) = (C_H \cdot V \cdot 1000) / 10, \text{ мэкв/л,}$$

где V – средний объём трилона Б, израсходованный на титрование, мл; C_H – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль-экв/л; 10 – объём воды (мл), взятой для титрования; 1000 – множитель для перехода единиц измерения от моль-экв к ммоль-экв (мэкв).

Определение ДОЕ катионита. Через ионообменную колонку с катионитом в Na^+ -форме пропускают воду, жёсткость которой предварительно определялась трилонометрически. Устанавливают момент проскока ионов кальция и магния в элюате. Для этого в маленькую пробирку вносят каплю раствора индикатора в аммонийном буфере и добавляют несколько капель вытекающей из ионообменной колонки воды. Если цвет содержимого пробирки голубой, проскока ещё не произошло. Если у раствора наблюдается сиреневатый оттенок, то в элюате, вытекающем из колонки, уже появились ионы кальция или магния. При этом фиксируется объём пропущенной воды до проскока, т. е. объём умягчённого элюата.

Объём катионита вычисляют путём умножения площади сечения колонки на высоту слоя катионита. При диаметре колонки в 2 см площадь сечения её составляет 3,14 см².

Расчёт динамической обменной ёмкости катионообменника проводят по формуле: $ДОЕ = (V_1 \cdot Ж_{H_2O} \cdot 1000) / V_2$, мэкв/м³, где V_1 – объём умягчённого элюата, мл; V_2 – объём катионита, см³; $Ж_{H_2O}$ – жёсткость пропускаемой через колонки воды, мэкв/л; 1000 – множитель для перевода единиц измерения от мэкв/л к мэкв/м³.

Сделайте вывод по лабораторной работе. Сравните полученное значение с указанным в инструкции-описании реагента катионита.

Контрольные вопросы

1. Какова классификация хроматографических методов анализа?
2. Какой элюент называют универсальным? В каких случаях его используют?
3. Требования, предъявляемые к хроматографической бумаге.
4. Принципиальная схема, основные системы и узлы газового хроматографа.
5. Характеристики удерживания. Критерии, характеризующие хроматографическое разделение.
6. Назовите детекторы в жидкостной и газовой хроматографии.
7. Назовите основные количественные характеристики хроматографического пика. Методы количественного определения в хроматографии.
8. Перечислите достоинства и недостатки метода ТСХ.
9. Каковы области применения ТСХ?
10. Какие факторы влияют на качество разделения компонентов смеси в планарной хроматографии?
11. Какие сорбенты используют в ТСХ? Каким требованиям они должны соответствовать?
12. Опишите хроматографические методы анализа в практике определения загрязняющих веществ.
13. Какова схема выбора метода хроматографического исследования?
14. Какие исследования в области хроматографии в Забайкальском крае известны?
15. Назовите направления развития современной хроматографии.

Упражнения и задачи

1. Ширина основания хроматографического пика некоторого сложного эфира составляет 20 мм. Число теоретических тарелок для этого эфира на данной колонке равно 2000. Скорость движения диаграммной ленты самописца 1200 мм/ч. Вычислите время удерживания сложного эфира.

2. Найдите длину колонки, необходимую для разделения веществ А и В, А и С в образцах природной воды с разрешением 1,0, если удерживаемые объёмы равны 100, 130 и 150 мл для А, В и С соответственно. Удерживаемый объём неудерживаемого компонента – 5 мл, ВЭТТ равна 1 мм.

3. При определении адипиновой кислоты в некоторой биологически активной добавке методом бумажной хроматографии полученные пятна вырезали, высушили и взвесили. Для стандартных смесей с различным содержанием адипиновой кислоты получили представленные в табл. 12 данные.

Таблица 12

<i>Массовая доля вещества</i>	<i>Содержание адипиновой кислоты</i>			
Масса кислоты, мг	5	10	15	20
Масса бумаги с пятном, мг	61	106	146	186

Навеску анализируемого образца в 100 мг растворили в 10 мл воды и порции полученного раствора по 0,05 мл хроматографировали. Масса полученного пятна составила 85 мг. Определите массовую долю адипиновой кислоты в БАДе.

4. Определите процентный состав смеси веществ по следующим данным, полученным при газовой хроматографии этилового спирта (табл. 13).

Таблица 13

<i>Соединения</i>	<i>S</i>	<i>k</i>
Этанол	3524,2	0,64
Метанол	13,4	0,58

5. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по данным табл. 14.

Таблица 14

<i>Газ</i>	<i>Пропан</i>	<i>Бутан</i>	<i>Пентан</i>	<i>Циклогексан</i>
S, мм ²	5	7	5	4
f _i	0,60	0,77	1,00	1,11

6. Коэффициент удерживания для данного растворённого вещества при использовании некоторой хроматографической колонки равен 0,1. Объём подвижной фазы в колонке составляет 2,0

мл, объём неподвижной фазы – 0,5 мл. Чему равен коэффициент ёмкости и время удерживания вещества, если скорость потока подвижной фазы равна 10 мл/мин?

7. Обозначьте составные части в общей схеме жидкостного хроматографа (проба, детектор, насос, термостат, преобразователь аналитического сигнала) (рис. 34).

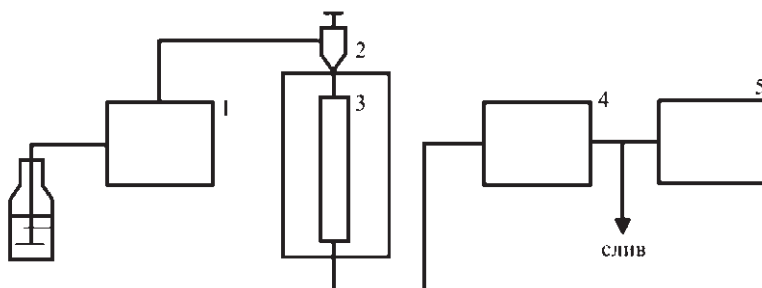


Рис. 34. Схема жидкостного хроматографа

8. Заполните сравнительную таблицу (табл. 15).

Таблица 15

Методы хроматографии	Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Детекторы
Газовая адсорбционная			
Газовая распределительная			
Жидкостная сорбционная			
Ионообменная			
Молекулярно-ситовая			
Плоскостная			

9. Составьте конспект на тему «История хроматографического анализа».

10. Какая масса Co^{2+} останется в растворе, если через колонку, заполненную 5 г катионита в H^+ -форме, пропустили 200,0 мл 0,1 н раствора CoCl_2 . Полная динамическая ёмкость катионита равна 1,60 мэкв/г.

Тестовые задания

1. Методы, основанные на разделении и концентрировании анализируемых компонентов на поверхности сорбента, называются:

- 1) хроматографическими;
- 2) потенциометрическими;
- 3) полярографическими;
- 4) рефрактометрическими.

2. Методы анализа, основанные на совокупности методов разделения и распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами, называются:

- 1) полярографическими;
- 2) хроматографическими;
- 3) адсорбционными;
- 4) распределительными.

3. Распределительная жидкостная хроматография основана на использовании различия в:

- 1) сорбируемости компонентов смеси между жидкими фазами;
- 2) сорбируемости газов и паров на адсорбенте;
- 3) растворимости веществ;
- 4) устойчивости образуемых компонентов.

4. Хроматографические методы анализа основаны на различной ... способности определяемых веществ.

- 1) окислительно-восстановительной;
- 2) фотохимической;
- 3) электрохимической;
- 4) сорбционной.

5. Что является неподвижной фазой в бумажной хроматографии?

- 1) органический растворитель;
- 2) вода в порах бумаги;
- 3) бумага;
- 4) воздух.

6. Идентификацию веществ в газовой хроматографии осуществляют по:

- 1) площади пика;
- 2) времени удержания;

- 3) высоте пика;
- 4) ширине пика.
7. Подвижной фазой в высокоэффективной жидкостной хроматографии является:
 - 1) газ;
 - 2) жидкость под давлением;
 - 3) жидкость;
 - 4) твёрдое вещество.
8. По какой величине идентифицируют вещества в тонкослойной хроматографии?
 - 1) по интенсивности окраски пятна;
 - 2) по площади пятна;
 - 3) по величине R_f , R_s ;
 - 4) по времени удержания.
9. Возможно ли при помощи хроматографии определить:
 - 1) подлинность вещества;
 - 2) степень чистоты;
 - 3) количественное содержание;
 - 4) разделить вещества?
10. Что характеризуется под термином «разрешение» в хроматографии?
 - 1) разделение двух соседних пиков;
 - 2) возможность разделения анализируемой смеси;
 - 3) минимальная концентрация анализируемого вещества;
 - 4) селективность неподвижной фазы.
11. Какие параметры хроматографического пика используют для количественного анализа?
 - 1) высота;
 - 2) высота и ширина;
 - 3) ширина;
 - 4) время выхода пика.
12. Какой недостаток у высокоэффективной жидкостной хроматографии?
 - 1) отсутствие универсальных детекторов;
 - 2) недостаточно высокая чувствительность;
 - 3) невозможность анализа полярных соединений;
 - 4) невозможность анализа нелетучих соединений.

13. Какой принцип положен в основу плоскостной хроматографии?

- 1) агрегатное состояние;
- 2) механизм взаимодействия;
- 3) техника выполнения;
- 4) цель хроматографирования.

14. Каково преимущество органических обменников по сравнению с силикатными? Они обладают большей:

- 1) механической прочностью;
- 2) обменной ёмкостью;
- 3) скоростью обмена;
- 4) всеми указанными преимуществами.

15. По технике выполнения выделяют разновидности хроматографии:

- 1) колоночная, плоскостная;
- 2) аналитическая, препаративная, промышленная;
- 3) фронтальная, проявительная, вытеснительная;
- 4) газовая, жидкостная, тонкослойная.

Список литературы

1. Бобырев В. Г. Применение хроматографии в судопроизводстве: учеб. пособие. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2005. 68 с.

2. Буланова А. В., Полякова Ю. Л. Хроматография в медицине и биологии: учеб. пособие. Самара: Самарский университет, 2006. 116 с.

3. Винарский В. А. Хроматография: курс лекций. Минск: Электронная книга БГУ, 2003. URL: <http://anubis.bsu.by/publications/elresources/Chemistry/vinarski.pdf>. (дата обращения: 31.03.2020). Текст: электронный.

4. Гиндуллина Т. М., Дубова Н. М. Хроматографические методы анализа: учеб.-метод. пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2010. 80 с.

5. Денисова Л. В., Филимонов В. Н. Хроматографическое поведение жирорастворимых витаминов в обращенно-фазовых системах ВЭЖХ // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2014. Вып. 1, ч. 2. С. 66–72.

6. Другов Ю. С., Родин А. А. Пробоподготовка в экологическом анализе: монография. СПб.: Анатолия, 2002. 755 с.

7. Дутов А. А. Настоящее и будущее медицинской высокоэффективной жидкостной хроматографии // Забайкальский медицинский вестник. 2008. № 2. С. 62–65.

8. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. Основы аналитической химии. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. М.: Высш. шк., 2000. 351 с.

9. Медведовская И. И., Воронцова М. А. Хроматографический анализ: практикум / под ред. В. И. Вершинина. Омск: ОмГУ, 2002. 78 с.

10. Миназова Г. И. Высокоэффективная жидкостная хроматография в анализе природного сырья // Башкирский хим. журнал. 2010. Т. 17, № 4. С. 134–136.

11. Миназова Г. И. Тонкослойная хроматография в анализе природного сырья // Башкирский хим. журнал. 2010. Т. 17, № 5. С. 105–107.

12. Терешков П. П. Хроматографические методы анализа: курс лекций. Электрон. текст. дан. (26,1 Мб). ЧГМА: Электрон. версия печ. публикации, 2016. PDF формат, версия 1.4. Систем. требования: Adobe Acrobat 5.0 и выше.

13. Третьяков Н. Ю., Моисеенко Т. И. Методологические подходы к эколого-аналитическому определению стойких органических соединений в водных объектах // Вестник ТюмГУ. 2012. № 12. С. 97–108.

14. Трушков В. Ф., Галкин А. А., Перминов К. А. Физико-химический анализ объектов окружающей среды // Вятский медицинский вестник. 2010. № 3. URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/fiziko-himicheskiy-analiz-obektov-okruzhayuschey-sredy> (дата обращения: 13.05.2016). Текст: электронный.

15. Физико-химические методы анализа. Хроматографические методы анализа: учеб. пособие / А. А. Вихарев [и др.]. URL: <http://www.chem-astu.ru/chair/study/PCMA/move.php?term=sqyrEWWq278fhjKKbcdgfyq8tgfa19je> (дата обращения: 13.05.2016). Текст: электронный.

16. Хроматографические методы анализа: метод. указ. / под ред. Е. В. Радион. Минск: БелГТУ, 2002. 35 с.

17. Хроматографические методы в анализе лекарственных и токсичных веществ: практикум / сост. О. Ф. Стоянова [и др.]. Воронеж: Воронежский гос. ун-т, 2004. 59 с.

18. Шаповалова Е. Н., Пирогов А. В. Хроматографические методы анализа: метод. пособие. М.: МГУ, 2007. 109 с.

19. Яшин Я. И., Яшин А. Я. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Состояние и перспективы // Российская химия. 2003. Т. XLVII, № 1. С. 64–79.

20. Яшин Я. И., Яшин А. Я. Основные тенденции развития хроматографии после 110-летия со дня её открытия М. С. Цветом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14, Вып. 2. С. 203–213.

Темы докладов (рефератов)

1. Типы масс-анализаторов для экологических исследований: времяпролётные, квадрупольные, секторные.
2. Масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой: особенности строения и области применения.
3. Разновидности рентгенофлуоресцентного метода элементного анализа: РФА(XRF), TXRF, РФА-СИ (SRXRF).
4. Техника приготовления образцов для измерений ИК-спектров.
5. Применение ИК-спектроскопии в экологических исследованиях.
6. Приборы для рентгеноспектрального анализа.
7. Состояние и перспективы использования спектральных методов исследования в структурном анализе веществ и материалов органической природы.
8. Новые технологии в УФ-спектроскопии.
9. ЯМР-спектроскопия: примеры практического применения и перспективы развития метода.
10. Применение УФ- и ИК-спектроскопии при анализе природных соединений.
11. Современные методы спектрофотометрии: двухволновая, производная, лазерная, акустическая.
12. Люминесцентный анализ. Оптическая схема люминесцентного прибора, её отличие от схемы фотометра.
13. Современные варианты методов рентгеновской спектроскопии. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия и её применение для анализа жидких и твёрдых проб.
14. Качественный хроматографический анализ загрязнителей объектов окружающей среды.
15. Количественный хроматографический анализ поллютантов.
16. Использование градуировочных графиков в количественном анализе загрязнителей объектов окружающей среды.
17. Особенности анализа атмосферного воздуха, природной воды, почвы, торфов на содержание органических и неорганических загрязнителей.

18. Хромато-масс-спектрометрия: сущность, области применения.
19. Аппаратура в хроматографическом анализе.
20. Нормально-фазная и обращенно-фазная хроматография.
21. Подготовка пробы к хроматографическому анализу.
22. Перспективные хроматографические методы.
23. Сорбенты в хроматографии.
24. Возможности ионообменной хроматографии в экологических исследованиях.
25. Элюенты и их подбор в жидкостной хроматографии, повышение элюирующей силы подвижной фазы.
26. Детекторы в хроматографии, их выбор.
27. Факторы, влияющие на результаты экспериментов.
28. Применение хроматографических методов в экологическом мониторинге.
29. Сверхкритическая флюидная хроматография.
30. Гибридные методы в экологических исследованиях.
31. Стекланный электрод для измерения pH растворов.
32. Лантанфторидный электрод.
33. Электроды с кристаллической мембраной, селективные к двухзарядным катионам.
34. Метод градуировочного графика и метод добавок в прямой потенциометрии.
35. Полярографическая ячейка, её применение в полярографическом методе анализа.
36. Преимущества и недостатки ртутного каплюющего электрода.
37. Инверсионная вольтамперометрия.
38. Биамперометрическое титрование.
39. Кондуктометрическое титрование, высокочастотное титрование.
40. Метод капиллярного зонного электрофореза.
41. Электрогравиметрия, характеристика метода области применения.
42. Кулонометрический метод анализа.

Заключение

Изучение и контроль состояния окружающей среды включают исследование атмосферы, водных источников, почвы, пищевых продуктов, с целью определения в них загрязняющих веществ, нарушающих экологическое равновесие в природе и оказывающих неблагоприятное воздействие на жизнь и здоровье человека.

Химический анализ является главным инструментом экологического мониторинга. Информация, которую дают различные химические и физико-химические методы анализа, используется для оценки состояния природной среды, понимания законов и механизмов происходящих процессов, определения допустимых нагрузок на биогеоценозы, разработки стратегий регуляции качества и управления, прогнозирования развития биосферы в целом.

Существующие аналитические методы не в состоянии охватить функциональное разнообразие загрязняющих веществ, определение которых ещё затрудняется многокомпонентностью объектов окружающей среды; лишь современные методы (спектроскопические, электрохимические, хроматографические и др.) позволяют достичь необходимых пределов обнаружения, чувствительности и избирательности определений.

Перечень загрязнителей среды огромен и постоянно пополняется благодаря развитию химической промышленности и требованиям рынка новых материалов, технологий, фармацевтики. В соответствии с этим растёт необходимость в мощных, информативных, чувствительных методах анализа, позволяющих контролировать концентрации любого вещества, что является актуальной задачей современной аналитической химии.

Глоссарий

Абсорбция – избирательное поглощение вещества из раствора, или газовой смеси жидкостью или твёрдым телом в объёме.

Адсорбция – самопроизвольное изменение концентрации раствора или газовой смеси вблизи поверхности раздела фаз (адсорбирующее твёрдое тело называется *адсорбентом*, адсорбируемое вещество – *адсорбатом*).

Амперометрия – группа электрохимических методов анализа, основанных на измерении зависимости тока от внешних параметров аналитического процесса (например, от объёма титранта) при постоянном значении поляризации индикаторного электрода.

Аналитическая методика – набор программных и аппаратных средств, которые позволяют проводить спектральный анализ однотипных сплавов с близким химическим составом.

Атомная спектроскопия – раздел спектрального анализа, изучающий энергетические переходы между электронными орбиталями атомов.

Атомно-абсорбционный спектрометр (ААС) – прибор, с помощью которого проводится количественный анализ элементного состава по атомным спектрам поглощения.

Атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) – спектральные приборы, в которых источником возбуждения служит высокочастотная индуктивно-связанная плазма.

Атомно-эмиссионный спектрометр – высокочувствительный прибор, предназначенный для экспрессного определения элементного состава вещества, который регистрирует эмиссионные спектры в диапазоне 200–1000 нм.

Время удерживания вещества – время пребывания адсорбата в хроматографе. На практике время удерживания определяют от момента ввода пробы вещества в хроматограф до момента регистрации максимальной амплитуды хроматографического пика адсорбата.

Газовая хроматография – метод хроматографического разделения, основанный на различном распределении веществ между двумя несмешивающимися фазами, в котором газ-носитель, яв-

ляющийся подвижной фазой, проходит через неподвижную фазу, находящуюся в колонке.

Градуировочная характеристика – функциональная зависимость аналитического сигнала от истинного значения информативного параметра.

Детектор – устройство для регистрации концентрации компонентов смеси на выходе из колонки (за счёт преобразования свойств в электрический сигнал).

Жидкостная хроматография – метод разделения, идентификации, количественного определения и физико-химического исследования веществ; вид хроматографии, в которой в качестве подвижной фазы (элюента) используется жидкость.

ИК-спектрометр – прибор, регистрирующий инфракрасные спектры поглощения, пропускания или отражения.

Индикаторный электрод – это электрод, равновесный потенциал которого функционально связан уравнением Нернста с активностью определяемых ионов.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия – метод молекулярной спектроскопии, изучающий колебательные спектры молекул, которые определяются строением молекулы и связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями или, в классической интерпретации, с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений.

Ионит – нерастворимый, ограниченно набухающий в растворах электролитов и органических растворителях полимер, способный к ионному обмену в водных и водно-органических растворах.

Ионообменная смола – синтетический органический ионит.

Колонка – устройство, содержащее хроматографический сорбент, выполняющее функцию разделения смеси на индивидуальные компоненты.

Кондуктометрический метод анализа – это электрохимический метод анализа, основанный на использовании зависимости между электрической проводимостью растворов электролитов и их концентрацией в растворе.

Кулонометрия – один из электрохимических методов анализа, основанный на измерении электрического заряда, который

проходит через электролизер при электрохимических окислительно-восстановительных реакциях на рабочем электроде.

Люминесцентный анализ – совокупность методов анализа, основанных на явлении люминесценции (нетепловом свечении вещества после поглощения энергии).

Масс-спектрометр – прибор, который позволяет проводить качественный и количественный анализ и способен определить массы молекул и атомов.

Молекулярная спектроскопия – вид спектроскопии, изучающий энергетические переходы между электронными, колебательными, вращательными уровнями энергии молекул.

Мониторинговые исследования – исследования, проводимые с целью выделения объектов мониторинга, определения нормы его состояния и установления параметров состояния объекта мониторинга, по которым должны проводиться регулярные наблюдения и контроль.

Монохроматор – оптический прибор, который предназначен для выделения монохроматического излучения в узком диапазоне длин волн оптического спектра.

Неподвижная фаза – твёрдая фаза или жидкость, связанная на инертном носителе, в адсорбционной хроматографии – *сорбент*.

Объект мониторинга – выделяемый для наблюдения и контроля состояния территориально обособленный элемент живой или неживой природы, источник антропогенного и природного воздействия на неё (или их совокупности), а также выделяемая для наблюдения группа населения, находящаяся под негативным воздействием факторов среды обитания.

Пик – максимум регистрируемого сигнала детектора или концентрации компонента хроматографируемой смеси в элюенте.

Полихроматор – оптический прибор, который предназначен для проведения одновременного наблюдения многих участков спектра.

Полярограмма – получаемая зависимость силы тока от напряжения.

Полярография – один из важнейших электрохимических методов анализа веществ, исследования кинетики химических процессов.

Потенциометрия – метод определения различных физико-химических величин, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов.

Предел обнаружения – наименьшая концентрация или масса аналита, которая поддается обнаружению при сравнении с контрольным сигналом.

Предел обнаружения хроматографической методики – наименьшее содержание контрольного вещества, определяемое хроматографическим детектором с заданной доверительной вероятностью.

Предмет мониторинга – измеряемые инструментальными или иными регистрационными методами параметры состояния объекта мониторинга.

Рентгено-флуоресцентный анализ – один из методов рентгеноспектрального анализа, основанных на взаимодействии рентгеновского излучения с анализируемым веществом и зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце.

Рентгенофлуоресцентный спектрометр – прибор, предназначенный для определения концентрации элементов с атомным номером от 4 до 92 (при облучении образца потоком излучения рентгеновской трубки возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, которое пропорционально их концентрации в образце).

Селективность электрода – это его способность различать ионы различного вида, присутствующие в растворе.

Сертификационный анализ – проведение лабораторных исследований для определения соответствия продукции (товара) предъявляемым к ней требованиям.

Система регистрации спектра – комплекс оборудования, включающий детектор, аппаратные и программные средства обработки сигнала и его визуализации.

Система экологического мониторинга – совокупность органов управления, сил и средств, включая информационные ресурсы, уполномоченных государственных органов, органов местного самоуправления, организаций, других субъектов мони-

торинга, в полномочия которых входит решение вопросов по организации и ведению экологического мониторинга.

Сорбция – поглощение газов, паров или растворённых веществ твёрдыми или жидкими поглотителями. Обратный процесс называется *десорбцией*.

Спектр – зависимость интенсивности поглощения (излучения или рассеяния) электромагнитного излучения атома (молекулы) от частоты (или длины волны) излучения.

Спектральная аналитическая линия – одна из многочисленных линий ионизированных атомов с наибольшей интенсивностью, которая выбирается для анализа. Линия сравнения – спектральная линия эталона, которая необходима для оценки относительной относительности излучения.

Спектральная разрешающая способность (спектральное разрешение) – способность прибора различать спектры с близкими длинами волн.

Спектральный анализ – совокупность методов анализа химического состава веществ, в основе которого лежит исследование спектров испускания, поглощения, отражения и люминесценции.

Спектрограф – оптический прибор, который позволяет регистрировать протяжённые участки спектра с помощью фотографического метода.

Спектроскоп – оптический прибор, предназначенный для визуального наблюдения видимого спектра излучения (380–760 нм).

Спектроскопия – физический метод исследования закономерностей взаимодействия электромагнитного излучения (света) с химическим веществом.

Спектрофотометр – прибор, который предназначен для исследования свойств веществ путём абсорбционного количественного анализа спектра, прошедшего через образец или отражённого от него.

Стандартный образец – эталонный образец исследуемого вещества, прошедший аттестацию, имеющий паспорт с указанием концентраций элементов и погрешности.

Стилоскоп – спектроскоп, предназначенный для визуального анализа спектра в диапазоне 390–700 нм.

Субъект мониторинга – юридическое лицо, связанное правовыми отношениями по вопросам организации и ведения экологического мониторинга.

Теоретическая тарелка – абстрактная величина, которую можно представить в виде узкого слоя колонки, в котором достигается равновесие между подвижной и неподвижной фазами.

Теория теоретических тарелок – подход, рассматривающий процесс хроматографирования как результат совокупности дискретных актов распределения в колонке в целом.

Хроматограмма – результат регистрирования зависимости концентрации компонентов на выходе из колонки от времени.

Хроматограф – прибор для проведения процесса хроматографии с целью качественного и количественного анализа смесей веществ, для выделения из смесей чистых компонентов или узких фракций, а также для физико-химических измерений.

Хроматографическая система – устройство, состоящее из хроматографической колонки, заполненной определённым адсорбентом, через которую при определённой температуре прокачивается элюент определённого состава.

Хроматографические условия – комплекс характеристик, включающий тип и марку используемого хроматографа, размеры хроматографической колонки и марку используемого в ней адсорбента, состав и расход элюента, тип элюирования и форму градиента, объём пробы, тип детектора и условия детектирования, температуру окружающей среды или термостата колонок.

Хроматография – физико-химический метод разделения и определения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной.

Хромато-масс-спектрометрия – аналитический метод, основанный на сочетании возможностей хроматографа и масс-спектрометра, использующийся для количественного и качественного определения отдельных компонентов в сложных смесях.

Экологический мониторинг – наблюдение за происходящими в окружающей природной среде физическими, химическими, биологическими процессами, за уровнем загрязнения атмосферного воздуха, почв, водных объектов, последствиями его влияния на растительный и животный мир.

Экологический прогноз – предвидение поведения экологической системы и естественных процессов под воздействием человека.

Экологическое право – совокупность эколого-правовых норм, регулирующих общественные (экологические) отношения в сфере взаимодействия общества и природы с целью охраны окружающей среды, предупреждения вредных экологических последствий, оздоровления и улучшения качества окружающей среды.

Электрод сравнения – электрод, потенциал которого в условиях выполнения анализа остаётся неизменным.

Электрохимические методы анализа – совокупность методов качественного и количественного анализа, основанных на электрохимических явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества.

Элюат – раствор, выходящий из хроматографической колонки.

Элюент – подвижная фаза (растворитель или смесь растворителей): газ, жидкость или (реже) сверхкритический флюид.

Библиографический список

1. Амелин, В. Г. Спектроскопические методы анализа: практикум / В. Г. Амелин. – Владимир: Изд-во Владимир. гос. ун-та, 2008. – 48 с.
2. Бельдеева, Л. Н. Экологический мониторинг: учеб. пособие / Л. Н. Бельдеева. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1999. – 122 с.
3. Бобырев, В. Г. Применение хроматографии в судопроизводстве: учеб. пособие / В. Г. Бобырев. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2005. – 68 с.
4. Будников, Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. – Москва: Мир Бином, 2003. – 592 с.
5. Буланова, А. В. Хроматография в медицине и биологии: учеб. пособие / А. В. Буланова, Ю. Л. Полякова. – Самара: Самарский университет, 2006. – 116 с.
6. Бухтояров, О. И. Методы экологического мониторинга качества сред жизни и оценки их экологической безопасности: учеб. пособие / О. И. Бухтояров, Н. П. Несговорова, В. Г. Савельев. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2015. – 239 с.
7. Винарский, В. А. Хроматография: курс лекций. – Минск: Электронная книга БГУ, 2003 / В. А. Винарский. – URL: <http://anubis.bsu.by/publications/elresources/Chemistry/vinarski.pdf>. (дата обращения: 13.04.2020). – Текст: электронный.
8. Гиндуллина, Т. М. Хроматографические методы анализа: учеб.-метод. пособие / Т. М. Гиндуллина, Н. М. Дубова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 80 с.
9. Данилина, Е. И. Спектрофотометрический анализ: учеб. пособие для лаб. работ / Е. И. Данилина. – Челябинск: ЮУрГУ, 2011. – 34 с.
10. Денисова, Л. В. Хроматографическое поведение жирорастворимых витаминов в обращенно-фазовых системах ВЭЖХ / Л. В. Денисова, В. Н. Филимонов // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2014. – Вып. 1, ч. 2. – С. 66–72.
11. Другов, Ю. С. Пробоподготовка в экологическом анализе: монография / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – Санкт-Петербург: Анатолия, 2002. – 755 с.
12. Дутов, А. А. Настоящее и будущее медицинской высокоэффективной жидкостной хроматографии / А. А. Дутов // Забайкальский медицинский вестник. – 2008. – № 2. – С. 62–65.

13. Жебентяев, А. И. Тесты по аналитической химии: учеб. пособие / А. И. Жебентяев, С. Г. Дуксина, Н. Д. Яранцева. – Витебск: Витеб. гос. мед. ун-т, 2008. – 175 с.

14. Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии: в 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева. – Москва: Высш. шк., 2000. – 351 с.

15. Иванова, Н. А. Лабораторный практикум по экологии: учеб.-метод. пособие / Н. А. Иванова, Т. В. Сторчак, Э. Р. Юмагулова. – Нижневартовск: Изд-во Нижневарт. гос. ун-та, 2014. – 144 с.

16. Инфракрасная спектроскопия как метод анализа объектов окружающей среды. – URL: <https://pandia.ru/text/80/369/12683.php> (дата обращения: 31.03.2020). – Текст: электронный.

17. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учеб. пособие / А. В. Васильев [и др.]. – Санкт-Петербург: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.

18. Каверина, Н. В. Методы экологических исследований / Н. В. Каверина, Т. И. Прожорина, Е. Ю. Иванова. – Воронеж: Воронеж, 2019. – 355 с.

19. Кириллова, Е. А. Методы спектрального анализа: учеб. пособие / Е. А. Кириллова, В. С. Маряхина. – Оренбург: ОГУ, 2013. – 105 с.

20. Колесник, И. В. Инфракрасная спектроскопия: метод. разработка / И. В. Колесник, Н. А. Саполетова. – Москва: МГУ, 2011. – 88 с.

21. Комиссаров, Ю. А. Экологический мониторинг окружающей среды: учеб. пособие для вузов: в 2 т. Т. 2 / Ю. А. Комиссаров, Л. С. Гордеев, Ю. Д. Эдельштейн. – Москва: Химия, 2005. – 365 с.

22. Крупнова, Т. Г. Химия окружающей среды: учеб. пособие по лабораторным работам / Т. Г. Крупнова, А. М. Кострюкова. – Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2011. – 59 с.

23. Лазуткина, Ю. С. Общая экология: учеб. пособие / Ю. С. Лазуткина, В. А. Сомин. – Барнаул: Азбука, 2007. – 134 с.

24. Латышенко, К. П. Экологический мониторинг: учебник и практикум для прикладного бакалавриата / К. П. Латышенко. – Москва: Юрайт, 2016. – 375 с.

25. Лобиков, А. В. Методы контроля качества среды, экомониторинг: метод. указ. к лаб. работам / А. В. Лобиков, Е. В. Шашина. – Москва: МАДИ, 2016. – 24 с.

26. Лукомский, Ю. Я. Физико-химические основы электрохимии: учебник / Ю. Я. Лукомский, Ю. Д. Гамбург. – Долгопрудный: Интеллект, 2008. – 424 с.

27. Малахов, В. М. Инженерная экология: монография: в 3 т. Т. 1 / В. М. Малахов, А. Г. Гриценко. – Новосибирск: СГГА, 2012. – 290 с.

28. Медведовская, И. И. Хроматографический анализ: практикум / И. И. Медведовская, М. А. Воронцова; под ред. В. И. Вершинина. – Омск: ОмГУ, 2002. – 78 с.

29. Миназова, Г. И. Высокоэффективная жидкостная хроматография в анализе природного сырья / Г. И. Миназова // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 4. – С. 134–136.

30. Миназова, Г. И. Тонкослойная хроматография в анализе природного сырья / Г. И. Миназова // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 5. – С. 105–107.

31. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – Москва: Мир, 1966. – 411 с.

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

33. Новоселова, Н. В. Физико-химические методы анализа: курс лекций / Н. В. Новоселова; Краснояр. гос. аграрн. ун-т. – Красноярск, 2009. – 163 с.

34. Основы аналитической химии: в 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, Б. И. Фадеева [и др.] / под ред. Ю. А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высш. шк., 2004. – 361 с.

35. Основы аналитической химии: в 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: учебник для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева [и др.] / под ред. Ю. А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высш. шк., 2004. – 503 с.

36. Основы электрохимических методов анализа: учеб. пособие / И. И. Жерин, Г. Н. Амелина, А. Н. Страшко [и др.]. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2013. – Ч. 1. – 101 с.

37. Поддубная, О. В. Физико-химические методы анализа сельскохозяйственных объектов: курс лекций / О. В. Поддубная, Т. В. Булак, К. В. Седнев. – Горки: Белар. гос. сельскохоз. акад., 2017. – 164 с.

38. Потенциометрические методы анализа: метод. указ. к лаб. работам / сост. Б. М. Стифатов, Е. Ю. Мощенская. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2017. – 31 с.

39. Спектроскопические методы анализа. – URL: <http://crus55.narod.ru/11.htm> (дата обращения: 31.03.2020). – Текст: электронный.

40. Специализированный практикум по физико-химическим методам анализа: электронная и ИК-спектроскопия отражения, люминесцентная и рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рефрактометрия, термометрия, кинетическая рН-метрия, индикаторный метод – РЦА. Теория и практика: учеб.-метод. пособие. – Ч. II / А. П. Нечипоренко [и др.]. – Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2016. – 181 с.

41. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. – 5-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., 2003. – 527 с.

42. Терешков, П. П. Хроматографические методы анализа: курс лекций / П. П. Терешков. – Электрон. текст. дан. (26,1 Мб). – ЧГМА: Электрон. версия печ. публикации, 2016. – PDF формат, версия 1.4. – Систем. требования: Adobe Acrobat 5.0 и выше.

43. Третьяков, Н. Ю. Методологические подходы к эколого-аналитическому определению стойких органических соединений в водных объектах / Н. Ю. Третьяков, Т. И. Моисеенко // Вестник ТюмГУ. – 2012. – № 12. – С. 97–108.

44. Трушков, В. Ф. Физико-химический анализ объектов окружающей среды / В. Ф. Трушков В. Ф., А. А. Галкин, К. А. Перминов // Вятский медицинский вестник. – 2010. – № 3. – URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/fiziko-himicheskiy-analiz-obektov-okruzhayuschey-sredy> (дата обращения: 13.05.2016). – Текст: электронный.

45. Федорова, Т. А. Сборник задач по экологии и рациональному природопользованию: учеб.-метод. пособие / Т. А. Федорова, О. В. Козлов. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2011. – 64 с.

46. Физико-химические методы анализа. Хроматографические методы анализа: учеб. пособие / А. А. Вихарев [и др.]. – URL: <http://www.chem-astu.ru/chair/study/PCMA/move.php?term=sqyrEWWq278fhjKKbcdgfyq8tgfa19je> (дата обращения: 13.05.2016). – Текст: электронный.

47. Физическая химия: в 2 кн. Кн. 2 / под ред. К. С. Краснова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высш. шк., 1995. – 319 с.

48. Химия координационных соединений: метод. указ. к лаб. занятиям и самост. работе / сост.: В. В. Ченская. – Кемерово: КузГТУ, 2016. – URL: library.kuzstu.ru/meto (дата обращения: 30.03.2020). – Текст: электронный.

49. Хроматографические методы анализа: метод. указания / под ред. Е. В. Радион. – Минск: БелГТУ, 2002. – 35 с.

50. Хроматографические методы в анализе лекарственных и токсичных веществ: практикум / сост. О. Ф. Стоянова [и др.]. – Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2004. – 59 с.

51. Чакчир, Б. А. Фотометрические методы анализа: метод. указ. / Б. А. Чакчир, Г. М. Алексеева. – Санкт-Петербург: СПХФА, 2002. – 44 с.

52. Чеснокова, С. М. Практикум по экологическому мониторингу / С. М. Чеснокова, Е. П. Гришина. – Владимир: Изд-во Владимир. гос. ун-та, 2004. – 144 с.

53. Чеснокова, С. М. Экологический мониторинг: учеб. пособие / С. М. Чеснокова, О. В. Савельев; под ред. Т. А. Трифоновой; Владимир. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир: Аркаим, 2016. – 84 с.

54. Шаповалова, Е. Н. Хроматографические методы анализа: метод. пособие / Е. Н. Шаповалова, А. В. Пирогов. – Москва: МГУ, 2007. – 109 с.

55. Шишкин, И. Ф. Метрология, стандартизация и управление качеством: учебник для вузов / И. Ф. Шишкин; под ред. И. С. Селоменко. – Москва: Изд-во стандартов, 1990. – 342 с.

56. Экологический мониторинг: учеб.-метод. пособие / авт.-сост. Т. Я. Ашихмина. – Киров: Старая Вятка, 2012. – 95 с.

57. Электрохимические методы анализа: руководство к лаб. практикуму: [учеб.-метод. пособие] / [Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза и др.]. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 136 с.

58. Язиков, Е. Г. Геоэкологический мониторинг: учеб. пособие для вузов / Е. Г. Язиков, А. Ю. Шатилов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 336 с.

59. Якунина, И. В. Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг: учеб. пособие / И. В. Якунина, Н. С. Попов. – Тамбов: Изд-во Тамбов. гос. техн. ун-та, 2009. – 188 с.

60. Яшин, Я. И. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Состояние и перспективы / Я. И. Яшин, А. Я. Яшин // Российская химия. – 2003. – Т. XLVII, № 1. – С. 64–79.

61. Яшин, Я. И. Основные тенденции развития хроматографии после 110-летия со дня её открытия М. С. Цветом / Я. И. Яшин, А. Я. Яшин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, вып. 2. – С. 203–213.

Учебное издание

Салогуб Елена Викторовна
Кузнецова Надежда Сергеевна
Иванова Татьяна Викторовна

Химический анализ и экологический мониторинг

Редактор Т. Р. Шевчук
Вёрстка С. Я. Непомнящих

Подписано в печать 23.09.2020.
Формат 60·84^{1/16}.
Бумага ксерографическая. Гарнитура Times New Roman.
Уч.-изд. л. 7,5. Усл. печ. л. 10,5.
Тираж 100 экз. (1-й з-д 1–35 экз.). Заказ № 20135.

ФГБОУ ВО «Забайкальский государственный университет»
672039, Чита, ул. Александро-Заводская, 30