



М И Р Х И М И И

Ю. Бёккер

Спектроскопия

Перевод с немецкого
Л.Н. Казанцевой

под редакцией
А.А. Пупышева,
М.В. Поляковой

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2017

Бёккер Ю.

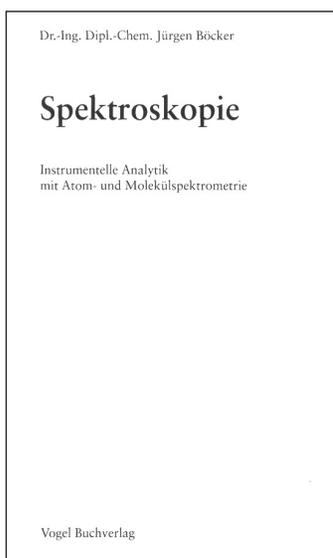
Спектроскопия

Москва:

Техносфера, 2017. – 536 с., ISBN 978-5-94836-220-5

Спектроскопия ядер, атомов, ионов и молекул принадлежит сегодня к группе важнейших и наиболее распространенных методов инструментальной аналитики. Высокотехнологичные эмиссионные, абсорбционные и флуоресцентные спектрометры обеспечивают точное определение качественного и количественного состава газообразных, жидких и твердых веществ, позволяют изучать поверхностные слои материалов, проводить локальный и послойный анализ.

В настоящей монографии дается обзор различных современных методов ядерной, атомной, ионной и молекулярной спектрометрии, а также приборов, реализующих эти методы. Рассматриваются многие аналитические проблемы, решаемые в лабораториях промышленных предприятий, в естественнонаучных и технических учреждениях, а также вопросы изучения и защиты объектов окружающей среды.



© 1997, Vogel Industrie Medien GmbH & Co KG, Würzburg (Germany).
All Rights reserved.

© 2009, АО «РИЦ «Техносфера», перевод на русский язык
© 2017, АО «РИЦ «Техносфера», оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-480-3

ISBN 978-0-470-68218-0 (англ.)

Содержание

Предисловие	17
От автора	18
Глава 1. Введение	22
1.1. Историческая справка	24
1.2. Преимущества инструментальной аналитики	26
1.2.1. Следовая аналитика	27
1.2.2. Высокий оборот проб	28
1.3. Спектроскопия	29
1.4. «Ничто»: как его найти	33
1.4.1. Пример: платина	37
1.4.2. Ограничения следовой аналитики	38
1.4.3. Путь к оптимальным методам следового анализа	39
1.4.4. Взятие проб	42
1.5. Тенденции развития аналитики объектов окружающей среды	43
Глава 2. Взаимодействие между светом и материей	50
2.1. Внутренние и внешние взаимодействия	51
2.2. Абсорбционная и эмиссионная спектроскопия	52
2.3. Атомная и молекулярная спектроскопия.....	53
2.4. Условия возбуждения.....	55
2.5. Классификация областей спектра.....	57
2.6. Измерительные системы спектроскопии.....	58
2.6.1. Место поглощения.....	58
2.6.2. Интенсивность поглощения.....	59
2.6.2.1. Отношение заселенностей	59
2.6.2.2. Вероятность перехода.....	60
2.6.2.3. Закон Ламберта – Бера.....	60
2.7. Количественный и качественный анализы	61
2.7.1. Качественный анализ	62
2.7.2. Количественный анализ.....	62
2.8. Традиционный спектрометр	64
2.8.1. Однолучевые спектрометры	66
2.8.2. Двухлучевые спектрометры	66
Глава 3. Спектроскопия в УФ- и видимой областях спектра	68
3.1. Классификация электронных переходов	69
3.1.1. Принцип Франка – Кондона	70
3.2. Теоретический расчет электронных переходов.....	71
3.2.1. Энергия диссоциации и потенциал ионизации	73
3.2.2. Хромофоры	73
3.3. Разрешенные и запрещенные переходы	76
3.4. Принцип измерения	77
3.4.1. Источники света	78
3.4.2. Монохроматор	80
3.4.3. Детектор	80
3.4.4. Кюветы	82
3.5. Измерение спектра.....	82
3.5.1. Тонкая колебательная структура	83
3.6. Определение концентрации по окраске	85
3.7. Многокомпонентный анализ	86

3.8. Измерение по принципу двойной длины волн.....	88
3.9. Разностные спектры.....	90
3.10. Производные спектры.....	91
3.11. Требования к современному спектрометру.....	92
3.12. Диодные матрицы в спектроскопии УФ- и видимой областей.....	94
3.12.1. Традиционный спектрофотометр.....	96
3.12.2. Спектрофотометры с диодной матрицей.....	97
3.12.3. Преимущества технологии диодных матриц.....	98
3.12.3.1. Однолучевые приборы.....	98
3.12.3.2. Экспрессная регистрация спектральных данных.....	100
3.12.3.3. Одновременное измерение спектра.....	100
3.12.3.4. Воспроизводимость длин волн.....	100
3.12.3.5. Диапазон измерений.....	101
3.12.3.6. Статистика данных измерения.....	101
3.13. Сопряжение со световодами.....	102
3.13.1. Теоретические основы функционирования световодов.....	102
3.13.2. Применение световодной системы.....	103
3.14. Экспресс-тесты при исследовании воды.....	105
3.14.1. Пример: фотометрическое определение следов меди.....	107
3.14.2. Стержневые индикаторы.....	107
3.14.3. Комплекты для сравнительных экспресс-тестов (колориметрия).....	108
3.14.4. Малогабаритные фотометры с готовыми программами.....	110
3.14.5. Метод опорного пучка.....	111
3.15. Резюме и перспективы развития спектроскопии УФ- и видимой областей.....	112
Глава 4. Флуорометрия.....	116
4.1. Теоретические основы люминесценции.....	116
4.2. Флуоресценция.....	118
4.3. Фосфоресценция.....	121
4.4. Параметры измерения при флуорометрии.....	123
4.4.1. Квантовый выход флуоресценции.....	123
4.4.2. Количественный анализ.....	124
4.4.3. Тушение флуоресценции.....	125
4.4.4. Флуоресцентные индикаторы.....	126
4.5. Флуоресцентные спектрометры.....	126
4.5.1. Разные виды спектров.....	128
4.5.2. Коррекция спектров.....	129
4.5.3. Рассеяние света.....	131
4.5.4. Прочие возможные погрешности.....	132
4.6. Носители (держатели) проб.....	133
4.7. Влияние температуры.....	134
4.8. Флуоресценция, индуцированная лазерным излучением.....	135
4.9. Флуорометрия с разрешением во времени.....	136
4.10. Резюме и перспективы развития флуорометрии.....	137
Глава 5. ИК-спектроскопия.....	138
5.1. Историческая справка.....	139
5.2. Принцип ИК-спектроскопии.....	140
5.2.1. Правила отбора.....	141
5.3. ИК-спектр.....	142
5.4. Интерпретация спектров.....	144
5.4.1. Теоретические основы ИК-спектроскопии.....	144
5.4.1.1. Гармонический осциллятор.....	144

5.4.1.2. Ангармонический осциллятор	147
5.4.1.3. Многоатомные молекулы	150
5.4.2. Эмпирический подход к интерпретации спектров	150
5.5. Приборы и оборудование для регистрации ИК-спектров	154
5.5.1. Традиционные ИК-спектрометры	156
5.5.2. ИК Фурье-спектрометры	157
5.5.2.1. Интерферометр Майкельсона	158
5.5.2.2. Достоинства ИК Фурье-спектрометра	159
5.5.3. Качественный анализ	160
5.5.4. Количественный анализ	161
5.6. Методы подготовки образцов	162
5.6.1. Жидкости и растворы	162
5.6.2. Твердые вещества	164
5.6.2.1. Техника прессования с КВг	165
5.6.2.2. Методика пробоподготовки с парафиновым маслом	166
5.6.3. Газы	167
5.7. ИК-спектроскопия отражения	169
5.7.1. Метод НПВО	171
5.7.1.1. Принцип метода нарушенного полного внутреннего отражения	171
5.7.1.2. Практическое применение ИК-спектроскопии НПВО	174
5.7.2. Внешнее отражение в ИК-спектроскопии	176
5.7.2.1. Зеркальное отражение	176
5.7.2.2. Спектроскопия скользящего отражения	177
5.7.2.3. Диффузное отражение	179
5.7.2.4. Практическое применение отражательной спектроскопии	182
5.7.2.5. Сопряжение с волоконными световодами	182
5.8. Фотоакустическая детекция	183
5.9. ИК-микроскопия	185
5.9.1. Техника и методика ИК-микроскопии	186
5.9.2. Образцы для ИК-микроскопии	187
5.10. Совместное применение аналитических методов	188
5.10.1. Сочетание газовой хроматографии и ИК Фурье-спектроскопии	189
5.10.2. Сочетание термогравиметрического анализа с Фурье-спектроскопией	190
5.11. Применение ЭВМ в ИК-спектроскопии	192
5.12. Резюме и перспективы развития ИК-спектроскопии	193
Глава 6. Спектроскопия в ближней ИК-области	196
6.1. Различия в спектроскопии ближней и средней ИК-области	196
6.2. Спектрометр для ближней ИК-области	198
6.3. Практическое применение спектроскопии в ближней ИК-области	199
6.3.1. Определение влагосодержания	201
6.3.2. Использование спектроскопии ближней ИК-области при вторичной переработке пластмасс	202
6.4. Резюме и перспективы развития спектроскопии в ближней ИК-области	203
Глава 7. Спектроскопия комбинационного рассеяния	205
7.1. Теоретические основы спектроскопии комбинационного рассеяния	206
7.2. Правила отбора	209
7.3. Спектрометр комбинационного рассеяния	210
7.4. Практическое применение спектроскопии комбинационного рассеяния	213

7.5. Резюме и перспективы развития спектроскопии комбинационного рассеяния	214
Глава 8. Микроволновая спектроскопия.....	216
8.1. Теория вращательных спектров.....	217
8.2. СВЧ-спектрометр.....	220
8.3. Практическое применение микроволновой спектроскопии	221
8.3.1. Определение межатомных расстояний и валентных углов	222
8.3.2. Определение дипольных моментов.....	222
8.3.3. Ядерно-квадрупольное сопряжение	223
8.4. Резюме и перспективы развития микроволновой спектроскопии	224
Глава 9. Атомно-абсорбционная спектроскопия.....	226
9.1. Историческая справка	229
9.2. Общая характеристика метода.....	230
9.3. Линейчатый спектр	232
9.3.1. Правила отбора	234
9.3.2. Отбор линий.....	235
9.3.3. Чувствительность и пределы обнаружения	235
9.4. Атомно-абсорбционный спектрометр	236
9.4.1. Принцип модуляции и спектральные помехи	237
9.4.2. Ширина спектральных линий.....	238
9.5. Лампы с полым катодом	239
9.5.1. Многоэлементные лампы с полым катодом.....	240
9.5.2. Безэлектродные разрядные лампы.....	241
9.6. Процесс атомизации	241
9.6.1. Атомизация в пламени.....	241
9.6.1.1. Пламя смеси воздуха и ацетилена.....	242
9.6.1.2. Пламя смеси веселящего газа и ацетилена	242
9.6.1.3. Распылители и смесительные камеры	243
9.6.1.4. Градуировка и коррекция графика.....	246
9.6.2. Атомизация в графитовой трубчатой печи	247
9.6.2.1. Сверхвысокая скорость нагрева.....	251
9.6.2.2. Платформа Львова.....	252
9.6.2.3. Перепад температур и прекращение притока инертного газа	253
9.6.2.4. Интегрирование площади сигнала	253
9.6.2.5. Графическое сопровождение процесса атомизации	254
9.6.2.6. Модификация матрицы	254
9.6.3. Методика на основе гидридных соединений и холодных паров ртути	255
9.6.4. Критерии выбора подходящего способа атомно-абсорбционной спектроскопии.....	257
9.7. Помехи.....	258
9.7.1. Химические помехи.....	258
9.7.2. Физические помехи	259
9.7.3. Ионизационные помехи.....	260
9.7.4. Спектральные помехи	261
9.7.5. Метод добавок.....	261
9.8. Фоновая абсорбция.....	262
9.8.1. Компенсация с излучателями непрерывного света	264
9.8.2. Коррекция фона по Зееману.....	266
9.8.2.1. Эффект Зеемана.....	266
9.8.2.2. Разные системы атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием эффекта Зеемана.....	268

9.8.2.3. Пределы зеемановской коррекции фона.....	273
9.8.3. Система Смита – Хифти	275
9.9. Аппаратурное оформление процесса	277
9.9.1. Одновременное определение нескольких элементов	283
9.10. Проточно-инжекционный анализ в атомно-абсорбционной спектрометрии	284
9.10.1. Проточно-инжекционная атомно-абсорбционная спектрометрия на основе определения гидридов и ртути.....	286
9.10.2. Проточно-инжекционная пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия.....	287
9.10.3. Проточная инжекция в сочетании с распылительной системой высокого давления	289
9.10.3.1. Сочетание с ионной хроматографией.....	291
9.10.3.2. Концентрирование элементов и отделение матрицы	292
9.10.4. Перспективы применения проточной инжекции в атомно-абсорбционной спектрометрии.....	294
9.11. Оснащение лаборатории атомно-абсорбционной спектрометрии.....	294
9.11.1. Вытяжная система при работе с пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией.....	295
9.11.2. Рабочее пространство	295
9.11.3. Дренаж горелки	296
9.12. Резюме и перспективы развития атомно-абсорбционной спектроскопии.....	297
Глава 10. Атомно-флуоресцентная спектрометрия.....	300
Глава 11. Атомная спектрометрия с плазмами.....	303
11.1. Теоретические основы метода	306
11.1.1. Что такое плазма?.....	308
11.2. Образование плазмы	309
11.2.1. Индуктивно связанная плазма	310
11.2.2. Трехэлектродная плазма постоянного тока	312
11.2.3. СВЧ-индуцированная плазма	313
11.3. Состав атомно-эмиссионного спектрометра с ИСП	315
11.3.1. Генератор высокой частоты	315
11.3.2. Система плазменных горелок.....	316
11.3.2.1. Горелки	316
11.3.2.2. Разные режимы работы	318
11.3.2.3. Распыление	321
11.3.2.4. Распылительная камера.....	325
11.3.2.5. К вопросу о снижении расхода аргона.....	326
11.4. Оборудование для работы с ИСП.....	326
11.4.1. Эмиссионные ИСП-спектрометры последовательного действия.....	328
11.4.1.1. Монохроматор спектрометра последовательного действия	329
11.4.1.2. Разрешающая способность	330
11.4.1.3. Монохроматор Черни – Тернера.....	333
11.4.1.4. ИСП-аналитика в спектральном пике.....	333
11.4.2. Многоэлементный эмиссионный ИСП-спектрометр	335
11.4.2.1. Полихроматор Пашена – Рунге	337
11.4.3. Комбинированные ИСП-спектрометры одновременного и последовательного действия.....	338
11.4.4. ИСП-спектрометр с эшелле	338

11.4.4.1. Одновременное измерение всех элементов на всех длинах волн	341
11.4.5. Проблемы многоэлементного определения	342
11.4.6. Световоды для ИСП-спектрометров	343
11.4.7. Наблюдение плазмы в осевом направлении	344
11.4.8. Применение внутреннего стандарта	345
11.5. Помехи при оптической эмиссионной ИСП-спектроскопии	345
11.5.1. Фоновые помехи	346
11.5.1.1. Рассеянный свет	346
11.5.1.2. Спектральные помехи	347
11.5.2. Распознавание и компенсация фоновых помех	348
11.5.2.1. Измерение раствора холостой пробы	349
11.5.2.2. Обзорный анализ	350
11.5.2.3. Переход на другие линии спектра	351
11.5.2.4. Измерение фона рядом с аналитической линией	351
11.6. Стандартные растворы для атомно-эмиссионной спектроскопии	352
11.7. Гидридная система	352
11.8. Анализ твердых образцов	353
11.8.1. Искровая эмиссионная спектроскопия	353
11.8.2. Тлеющий разряд	355
11.8.3. Микроплазмы, индуцированные лазерным излучением	357
11.8.4. Метод графитовой трубчатой печи	357
11.9. Выбор спектрометра для элементного анализа	358
11.9.1. Пределы обнаружения	360
11.9.2. Линейная динамическая рабочая область	361
11.9.3. Скорость измерения	361
11.9.4. Помехи	362
11.9.5. Воспроизводимость	363
11.9.6. Прочие важные аспекты	363
11.10. Плазменная масс-спектроскопия	363
11.10.1. Техника и методика масс-спектроскопии с ИСП	365
11.10.2. ИСП в качестве ионного источника	366
11.10.3. Сопряжение масс-спектроскопии с ИСП	366
11.10.4. Масс-спектрометры	367
11.10.5. Преимущества плазменной масс-спектроскопии	367
11.10.5.1. Полуколичественный анализ	369
11.10.5.2. Определяемые элементы	369
11.10.5.3. Аналитические ограничения	369
11.10.6. Новые области применения плазменной масс-спектроскопии	370
11.11. Резюме и перспективы развития плазменной атомной спектроскопии	372
Глава 12. Масс-спектроскопия	376
12.1. Теоретические основы метода	377
12.2. Природа масс-спектра	378
12.2.1. Стабильность ионов-фрагментов	379
12.2.2. Перегруппировки	380
12.2.3. Метастабильные ионы	380
12.3. Образование ионов	381
12.3.1. Ионизация электронным ударом	381
12.3.2. Химическая ионизация	382
12.3.3. Масс-спектроскопия на основе ионно-молекулярных реакций	383

12.3.4. Времяпролетная масс-спектрометрия с лазерной десорбцией-ионизацией из матрицы	384
12.3.5. Масс-спектральный анализ труднолетучих соединений	384
12.3.6. Масс-спектрометрия отрицательных ионов	385
12.4. Масс-спектрометры	386
12.4.1. Квадрупольный масс-спектрометр	387
12.4.2. Магнитный масс-спектрометр	389
12.4.3. Времяпролетные масс-спектрометры	390
12.4.4. Сдвоенный (тандемный) масс-спектрометр	391
12.5. Резюме и перспективы развития масс-спектрометрии	393
Глава 13. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	395
13.1. Теоретические основы ЯМР-спектроскопии	398
13.2. Химический сдвиг	401
13.3. Спин-спиновое взаимодействие	404
13.4. Регистрация ЯМР-спектров	407
13.4.1. К вопросу о чувствительности	408
13.4.2. Расход вещества	409
13.4.3. Накопление спектров	409
13.4.4. Принципы интегрирования	409
13.4.5. Количественный анализ	410
13.4.6. Магнитное поле	410
13.5. ЯМР-спектрометры	411
13.5.1. Свип-спектрометр	413
13.5.2. Импульсный Фурье-ЯМР-спектрометр	414
13.5.3. Измерение релаксации	416
13.6. Техника двойного резонанса	417
13.7. Двухмерная ЯМР-спектроскопия	419
13.8. Ядерный эффект Оверхаузера	420
13.9. Практическое применение ЯМР-спектроскопии	421
13.9.1. ^{13}C -ЯМР-спектроскопия	422
13.9.2. Дейтериевая ЯМР-спектроскопия	423
13.9.3. ЯМР-томография	424
13.9.4. ЯМР-микроскопия	425
13.9.5. ЯМР твердого тела	425
13.9.6. Ионный циклотронный резонанс	427
13.10. Резюме и перспективы развития ЯМР-спектроскопии	427
Глава 14. Рентгенофлуоресцентный анализ	430
14.1. Понятие рентгеновской флуоресценции	432
14.2. Теоретические основы метода	433
14.2.1. Оже-эффект	435
14.2.2. Квантовый выход флуоресценции	436
14.3. Характеристические спектральные линии	437
14.3.1. К-спектр олова	437
14.3.2. L-спектр золота	438
14.4. Закон Мозли	439
14.5. Возбуждение	440
14.5.1. Генерация рентгеновских лучей	440
14.5.1.1. Тормозное рентгеновское излучение	440
14.5.1.2. Характеристическое излучение	441
14.5.1.3. Выбор материала для анода	442
14.6. Поглощение рентгеновских лучей	442

14.6.1. Возбуждение характеристического излучения	444
14.6.2. Первичная и вторичная абсорбция	445
14.7. Рентгеновская трубка	446
14.7.1. Возбуждение посредством радионуклидов	447
14.8. Рентгеновские спектрометры	447
14.8.1. Метод с дисперсией по длине волны	448
14.8.2. Метод с дисперсией по энергии	450
14.9. Рентгеновские детекторы	451
14.9.1. Сцинтилляционные счетчики	451
14.9.2. Газовые счетчики	451
14.9.3. Полупроводниковые детекторы	452
14.10. Применение в химико-аналитических целях	452
14.10.1. Калибровка	453
14.10.2. Предел обнаружения	455
14.11. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внутренним отражением	455
14.12. Измерение толщины слоя по методу рентгеновской флуоресценции	458
14.12.1. Применение селективных поглощающих пленок (фильтров)	462
14.12.2. Измерение толщины верхнего и промежуточного слоев	464
14.12.3. Измерение толщины двухкомпонентного легированного слоя	465
14.13. Новые разработки в рентгеновской спектрометрии	468
14.13.1. Рентгенофлуоресцентный анализ легких элементов	468
14.13.2. Псевдокристаллы	469
14.14. Резюме и перспективы развития рентгенофлуоресцентного анализа	469
Глава 15. Методы анализа поверхности	474
15.1. Методы анализа поверхности	476
15.2. Рентгеновский микроанализ с дисперсией по энергии	479
15.2.1. Качественный рентгеновский анализ	481
15.2.2. Количественный анализ	482
15.3. Индуцированная протонами рентгеновская эмиссия	483
15.4. Оже-электронная спектроскопия	483
15.4.1. Растровый Оже-микроскоп	486
15.5. Электронная спектроскопия для химического анализа	487
15.6. Масс-спектрометрия вторичных ионов	491
15.7. Спектроскопия ионного рассеяния	493
15.8. Микроскопия с растровыми зондами	494
15.8.1. Принцип растровой туннельной микроскопии	496
15.8.2. Принцип атомной силовой микроскопии	498
15.8.3. Магнитодинамический микроскоп	500
15.8.4. Растровый электрохимический микроскоп	501
15.8.5. Практическое применение анализов поверхности	501
Глава 16. Заключение	504
Литература	507
Дополнительная литература	519
Список фирм	523
Чистое рабочее место для следового спектрального анализа	529

Предисловие

В связи с прогрессом в области измерительной техники и особенно микроэлектроники в последние 10–20 лет отмечалось бурное развитие инструментальной аналитики, которая тоже достигла впечатляющих успехов. Благоприятные изменения в этой сфере потребовали, кроме прочего, повышения уровня компетентности сотрудников химических лабораторий, от техников-лаборантов до химиков-исследователей, использующих в своей работе разнообразные методы анализа и современное измерительно-аналитическое оборудование. Оптимальное, то есть проблемно-ориентированное и приближенное к практике, применение спектроскопии в соответствии с уровнем аналитической техники достижимо теперь лишь при условии владения основами новых методик, при точном знании возможностей и ограничений предлагаемого оборудования и существующих аналитических систем.

Юрген Беккер, химик-аналитик с богатым опытом производственной и преподавательской деятельности, рассматривает в своей книге самые популярные и наиболее распространенные на сегодняшний день методы спектрометрии. Методика и техника анализа обсуждаются здесь в весьма доступной форме с ориентацией на практические условия. Каждая глава ведет читателя от теоретических основ к детальному описанию конкретного метода. Оценивая достоинства и недостатки, равно как возможности и ограничения определенных способов и соответствующего аналитического оборудования, книга учит осознанному подходу к выбору методик анализа, предусматривающих высокий уровень технического оснащения, наличие эффективного программного обеспечения и гарантирующих получение достоверных и надежных данных.

Ознакомившись с приведенной информацией, химик-аналитик перестает быть лицом, приставленным лишь обслуживать некую систему «черного ящика» и нередко чувствующим себя чем-то вроде регламентирующей компьютерной программы. Перед ним открываются связи и зависимости, помогающие оптимально использовать имеющийся в распоряжении «аналитический инструмент». Я от всей души желаю этой книге успеха у заинтересованных читателей — в надежде, что представленные Ю. Беккером сведения с подробным описанием методов анализа и измерительно-аналитической техники будут способствовать реальному развитию и совершенствованию современной инструментальной аналитики.

Профессор Георг Шведт, Технический университет, Клаустал

От автора

Именно аналитическая химия с ее традиционными вопросами касательно качественного и количественного состава веществ сотни лет назад была положена в основу химии как науки. Но к началу XX века наметилось определенное отставание аналитики от стремительно набирающей силу химии синтетических материалов, которой, благодаря некоторым революционным открытиям и постоянно возрастающим требованиям в области естествознания, медицины, материаловедения, технического оснащения, а также защиты окружающей среды, удалось выдвинуться на передний план. При этом, однако, не осталось незамеченным очевидное отставание данной отрасли от нужд практического производства, как и от насущных проблем собственно химической промышленности, в то время как аналитическая химия все увереннее становилась важнейшим экономическим фактором с упором на удовлетворение потребностей широких слоев населения. Так, именно с помощью химии были успешно решены некоторые проблемы в борьбе с опасными болезнями, многие вопросы защиты окружающей среды, экономного использования сырьевых ресурсов и энергии. Если бы химическая аналитика несколько раньше была поставлена на службу конкретным отраслям науки и техники, она бы давно развилась в самостоятельную и максимально востребованную дисциплину.

Весовой и объемный анализы относят к классическим методам исследования веществ так называемым «мокрым способом». Бурное развитие электроники и эффективных технологий в области приборостроения привело к тому, что химико-аналитические приемы стали вытесняться более точными и более быстрыми физическими методами определения и идентификации. Современная химическая аналитика ориентирована на техническое оснащение высокого уровня. Развитие инструментальной аналитики в сочетании с электронной обработкой данных не только расширило область применения аналитических способов, но и позволило заметно понизить существующие прежде пределы обнаружения. Одновременно резко сократилась продолжительность самих анализов. Но это еще не означает, что полный успех способна гарантировать лишь дорогостоящая приборная техника, без которой вряд ли стоит рассчитывать на удовлетворительный результат. Различные спектроскопические методы, как то: спектроскопия ядерного резонанса, ИК- либо масс-спектрометрия, — широко используются сегодня при поиске ответов на многие вопросы касательно строения молекул или качественного и количественного состава веществ.

От точности проведения анализов зависит развитие химических наук и всех так или иначе связанных с ними отраслей. С каждым днем все яснее становится значение инструментальной аналитики для технологического прогресса в целом. Далее, она незаменима на уровне распознавания и устранения факторов, опасных для окружающего мира и вредных для здоровья человека. Таковы описанные вкратце и в целом области использования современной аналитики, форсирующей развитие любой сферы науки, техники и вообще человеческой деятельности в цивилизованных государствах.

Огромные объемы информации, полученной в результате ревизии действующих химико-аналитических лабораторий, были взяты за основу при разработке

национальных и международных норм и регламентов применительно ко всем областям науки, здравоохранения и экологической защиты. Однако условием принятия целесообразных и квалифицированных решений всегда были и остаются точные и надежные данные измерений, ибо даже незначительное искажение результатов способно привести к нежелательным последствиям. Поэтому в сфере аналитики такие ключевые понятия, как «качество», «обеспечение качества» и GLP (*gute Laborpraxis* – хорошая лабораторная практика), определяют условия, при которых должны функционировать аналитические лаборатории. Здесь следует заметить, что требования к аналитике как таковой все больше возрастают, в то время как общие затраты на проведение анализов в силу мощной конкуренции на рынке специального оборудования практически не меняются. В связи с этим была поставлена дальнейшая, достаточно амбициозная цель: достижение максимально высокого качества при минимально возможных затратах. Это послужило поводом для широкомасштабных преобразований, начавшихся сегодня в лабораторной практике. Руководители и сотрудники лабораторий обязаны строить свою работу, не в последнюю очередь, на принципах рациональности, эффективности и экономичности. Тенденция к всеобщей автоматизации и рационализации четко проявляется и в инструментальной аналитике. Производители аналитического оборудования, чутко уловившие эти запросы, предлагают все более чувствительные, более точные и быстрodeйствующие, значительно более удобные в обслуживании приборы и инструменты, отличающиеся высокой степенью автоматизации на всех уровнях – от отбора и подготовки проб до обработки данных.

В достижении поставленной цели неоценимую помощь оказывают компьютеры с соответствующим программным обеспечением. За последнее время были разработаны определенные регламенты, предлагающие однозначную систему гарантированного обеспечения качества. В техническом плане создаются условия для осуществления дистанционного обслуживания, контроля и управления комплексными аналитическими системами. Раскинувшиеся по всему миру высокоскоростные сети призваны реализовать глобальный обмен информацией между разными предприятиями и корпорациями.

Если ранее деятельность специалиста-аналитика ограничивалась преимущественно контролем качества изделий и изучением структуры новых веществ и материалов, то сегодня аналитические исследования полностью интегрированы в общий производственный процесс, что дает известные преимущества. Прежде изолированные друг от друга сферы – «производство» и «аналитика» – вынуждены переходить на уровень тесного взаимодействия, в частности и в силу того, что именно оптимизация всех процессов способна эффективно влиять на создание стоимости. В качестве примера можно назвать стремление к повышению эффективности рутинной, то есть каждодневной и стандартной, аналитики за счет снижения стоимости лабораторных анализов, дальнейшей автоматизации труда, более удобного обслуживания оборудования, принятия специальных решений, экспрессного получения результатов, текущего тестирования используемых средств контроля и постоянного накопления опыта и знаний. Автоматизация позволяет простым и надежным способом выполнять достаточно сложные анализы. Но аналитик при этом должен владеть современными технологиями, иметь представле-

ние обо всех перспективных ноу-хау. Очевидным становится желание создать определенные методические и технические связи между разными способами проведения анализов с целью их совместного использования. Именно благодаря такого рода сопряжениям, сочетаниям и совмещениям спектральных методов первоначально ориентированная на частное применение аналитика сделала значительный шаг вперед.

Известно, что по мере развития промышленного производства человек все больше загрязняет свой окружающий мир сточными водами, отработанными газами и отложениями разного рода. При этом неразлагающиеся отходы сохраняются в почве, в воде и в воздухе, рано или поздно попадая в продукты питания и далее – в организм человека. Обнаружение содержащихся во внешней среде вредных веществ остается одной из приоритетных задач аналитики объектов окружающей среды. К сожалению, при решении экологических проблем определяющим моментом нередко становятся связанные с этим затраты, в то время как развитие окружающего мира, насущные проблемы экономики и общества отодвигаются на задний план. Тем не менее рынок услуг в сфере аналитики именно на уровне защиты окружающей среды заметно изменился в последние годы, причем резко возросла потребность в достоверной информации. Экологическая безопасность производства тех или иных продуктов и изделий стала фактором конкуренции на международном уровне.

И все же по-прежнему существует очевидный диссонанс между бесспорным практическим значением аналитической химии и учебными планами кафедр специализированных вузов. В ФРГ аналитика традиционно связана с неорганической химией. Решение многих вопросов, поставленных на уровне аналитических исследований, требует порой тесного взаимодействия на стыке наук с выходом далеко за рамки химии как таковой. Работать в сфере аналитической химии невозможно без специальных знаний из области собственно аналитики, без особого способа мышления и умения принимать требуемые стратегические решения. При этом успех определяется конкретными действиями на всех этапах, начиная от правильного взятия проб, их максимально чистой подготовки (включая оптимальный выбор необходимого оборудования) и заканчивая грамотной обработкой и интерпретацией полученных данных. В отличие от классических химических дисциплин, разработка методов проведения анализов происходит не только в НИИ или высших учебных заведениях, но и в заводских лабораториях и на фирмах, занимающихся выпуском соответствующего оборудования.

Аналитические инструменты стали проще по конструкции, удобнее в обращении и меньше по размеру. Автоматизированные и компьютеризированные приборы облегчают процесс проведения анализов, но требуют одновременно достаточно высокого уровня квалификации сотрудников. К сожалению, обусловленное происходящей автоматизацией процессов сокращение персонала считается иногда более важным экономическим фактором, чем достоверность получаемых результатов. Не следует, однако, забывать о том, что окончательная оценка метода и интерпретация данных осуществляются все же человеком, а компьютер является всего лишь его вспомогательным средством. Условием для принятия квалифицированных решений были и остаются надежные и сопоставимые результа-

ты анализа, которые достигаются лишь при наличии опытного и хорошо обученного персонала.

Настоящая книга была задумана исходя в том числе и из этих соображений. Инструментальная аналитика не рассчитана на специалиста такого уровня, который способен только управлять автоматами согласно прилагаемой инструкции и не знает, что же конкретно он делает. Данный учебник составлен практиком в области инструментальной аналитики, ориентированной на конкретное применение. Изучая общую химию, автор приобрел богатый опыт работы с «классической» приборной (еще не компьютеризованной) техникой, а позднее создал в Институте автоматизации производственных процессов (ИПА) в Штутгарте лабораторию инструментальной аналитики, последовательно разрабатывающую оптимальные методы исследования поверхности. Полученные аналитические знания позднее широко использовались фирмой ИВМ при создании изделий на основе высоких технологий.

Начиная с 1984 г. автор читает курс инструментальной аналитики в Техническом университете г. Ален в рамках специальности «методы исследования поверхности и материаловедение». Первоначально разрозненные лекции были объединены в общий сборник, который постоянно расширялся и дополнялся все последние годы. Настоящее издание отражает современный уровень развития инструментальных методов и демонстрирует возможности их применения. Как используемая приборная техника, так и положенные в ее основу методы инструментальной аналитики максимально открыты для инноваций и требуют от всех пользователей постоянного обновления и углубления своих знаний. Главной целью автора является доведение до читателя информации о новейших разработках в области инструментальной аналитики. Квалифицированный персонал химико-аналитических лабораторий, учащиеся специализированных учебных заведений и все специалисты, так или иначе связанные с химией, могут почерпнуть здесь сведения о самых разных инструментальных методах анализа и получить ответы на многочисленные вопросы из области аналитики.

Для тех, кто только приступает к изучению заявленной тематики, довольно обширные и порой весьма сложные аспекты предлагаются в максимально доступной форме. При этом теоретические основы ограничены лишь объемом, необходимым для понимания конкретных методов, рассмотрение же самых популярных из них приближено к практическим условиям с указанием возможностей и ограничений, равно как имеющихся достоинств и недостатков того или иного способа. Читатель получит полное представление о различных методах инструментального анализа с описанием требуемого для их реализации оборудования.

Приведенная библиография и многочисленные ссылки на специальную литературу дают возможность при необходимости обратиться за более подробной информацией с целью расширения и углубления знаний по соответствующим вопросам.

Юрген Беккер, Штутгарт

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

Без аналитических данных не обойтись, если физические, химические или биологические свойства материальных систем неорганической или органической природы, которые мы хотели бы понять, использовать или изменить, зависят от содержания компонентов данных систем. В равной мере это относится ко всем аспектам нашего материального мира и ко многим связанным с ним областям науки и техники, которые могут перемежаться и пересекаться друг с другом. Вещественная сфера простирается от горных пород, минерального и органического сырья, водных систем, атмосферы, почвы, растительного и животного мира до объектов наших материальных потребностей.

Прежде всего для распознавания примесей, способных изменять свойства загрязненных ими химических веществ, требуется предельно высокая способность к обнаружению при достаточной надежности информации, затраты на получение которой, конечно, не должны быть чрезмерными. Итак, три важнейших критерия оценки аналитического метода – чувствительность, правильность и стоимость – теснейшим образом связаны друг с другом [1.1]. Аналитическая работа стоит немалых денег, и затраты на проведение анализов в значительной мере зависят от поставленных вопросов, используемых методов, достоверности показаний, сложности обработки и общего объема работы. Рутинные лабораторные анализы безусловно обойдутся дешевле решения сложных аналитических задач, но это не причина отказываться от перспективных планов. В ситуации демпинговой политики в отношении персонала и стремления к снижению стоимости анализов особенно страдают аналитические лаборатории с низким уровнем специализации. Поскольку лабораторные анализы с применением методов по нормам DIN (Промышленный стандарт Германии) или DEV (Немецкие стандартные способы исследования воды) осуществляются порой силами не обладающих специальными знаниями сотрудников, то не стоит удивляться, имея на выходе весьма сомнительные результаты. Если мы хотим не просто предъявить некие данные, так сказать, для проформы, но выполнить именно «правильные» анализы, нам следует работу на всех этапах – от взятия проб и до оценки результата – поручить квалифицированным специалистам.

Сегодня область применения аналитических методов расширяется поразительно быстрыми темпами. В технологии это были сначала только полупроводники и чистые вещества, позднее оптические волноводы и сверхпроводники, а теперь еще и высокотемпературная керамика – словом, все то, что требует наилучшей обнаружительной способности [1.2]. Возможность получать изделия воспроизводимого качества является одним из важнейших условий современного производства. Используемые ныне методы анализа приобретают все более сложное инструментальное оснащение, что значительно расширяет их перспективы.

Многообразие методов, предлагаемых пользователю в области аналитической химии, соответствует многообразию сфер их применения – от научных дис-



циплин, таких как химия, физика, биология и медицина, и до множества технологических отраслей. Взаимодействие между методической стороной аналитики и ориентированными на конкретное применение интересами пользователей открывает пути для инноваций в аналитической химии, причем та или иная цель задается, в частности, стремлением к высокой чувствительности обнаружения, максимальной надежности и наиболее благоприятному соотношению цены и качества при использовании определенных аналитических методов. В общем и целом можно отметить, что в сфере инструментальной аналитики еще никогда не удавалось измерять такой объем компонентов за столь короткое время, как это делается в настоящее время. Человеческий фактор уже на этапе взятия проб, их подготовки и дозировки с лихвой компенсируется автоматизацией и поддержкой со стороны робототехники, а выполняющее функции экспертной системы программное обеспечение оказывает помощь при оценке результатов измерений [1.3].

В деле решения текущих вопросов, касающихся характеристики веществ и материалов в зависимости от поставленной аналитической задачи, разработка новых способов на основе уже внедренной методики столь же необходима, как и совершенствование самих методов, когда методические предпосылки для решения возникающих проблем еще только предстоит создать. В области развития элементной аналитики методы следовых анализов, как и прежде, остаются в высшей степени актуальными, причем особые требования выдвигаются в отношении надежности определения на все более сложных матрицах [1.4]. Это касается самых разных областей применения – от создания новых веществ [1.5] и до традиционных отраслей биологии и медицины. В рамках производственного процесса аналитика повсеместно используется в самых разных формах. Здесь за основу берутся четыре базовых понятия: получение активных веществ, безопасность выполняемых операций, обеспечение качества и защита окружающей среды.

Но что развивает наше общество сильнее, чем даже инновационные технологии, без которых не обойтись хотя бы в силу быстрого прироста мирового населения? Это, безусловно, все возрастающая опасность для окружающей среды и в конечном счете для здоровья и жизни человека [1.6]. К сожалению, в современном индустриальном мире далеко не все осознают, что без аналитической химии едва ли удастся требуемым образом оптимизировать технологии и минимизировать связанные с ними риски. Таким образом, аналитика из разряда первоначально вспомогательной дисциплины, стоящей на службе химической промышленности, вырастает до уровня всеобщего востребованной самостоятельной отрасли, так что уже не будет большим преувеличением говорить о создании как таковой аналитической науки (analytical science).

Многие стоящие перед химиками цели и задачи можно свести к одной простой формулировке: требуется находить и создавать полезные для человека вещества, применяемые как биокатализаторы в медицине, ветеринарии и сельском хозяйстве, а также как материал для всех уже известных или еще стоящих на пороге открытия областей [1.7]. Печальный факт: Германия на протяжении нескольких последних лет отстает в этом вопросе от Японии и США. Не стоит забывать, что упущения на уровне исследований ослабляют экономическое положение страны на мировом рынке. Справедливости ради следует отметить, что в области эко-

логически чистых технологий, ставших в наши дни решающим фактором конкуренции, Германия занимает ведущее положение в мире [1.8].

1.1. Историческая справка

Поиск подходящих активных веществ люди вели еще в доисторические времена. Занимаясь поиском пищи, они учились различать съедобные и ядовитые дары природы, в ходе собственных наблюдений отмечали целебное действие некоторых трав и т.д. На основе народной медицины проводились и первые воспроизводимые опыты по использованию природных соединений в терапии.

В то время как воздействие того или иного вещества на биологическую систему — будь то человек, животное или растение — в силу комплексности процессов сегодня еще не всегда понятно и требует тщательного изучения специалистами самых разных направлений, первые необходимые для жизни человека материалы были найдены или созданы им уже на ранней стадии развития. В качестве примера можно назвать металлы, керамику и стекло, а открытие бронзы и железа стало началом целых культурных эпох. Ранее человек опытным путем учился добывать вещества со специальными свойствами и особого качества. Он пытался их формовать, закалять или окрашивать.

С учетом этого доисторического опыта развивалась затем современная наука, а именно на основе анализа и синтеза. Разные методы анализа учили нас понимать состав, чистоту, структуру и качество поверхности. Благодаря взаимодействию анализа и синтеза удавалось распознавать определенные свойства и структуры и затем сознательно придавать отдельным веществам специальные признаки. Сейчас полным ходом идет процесс создания новых перспективных материалов с особыми механическими, тепловыми, электрическими и магнитными свойствами.

Хотя работы, направленные на получение новых активных веществ и иных материалов, могут в корне отличаться друг от друга, в любом случае трудно не согласиться с тем, что исследования во всех названных областях становятся все более целенаправленными и ведутся скорее на основе умозаключений и реже — эмпирическим путем. Знание отношений между структурой и действием, а также между строением и свойствами все чаще позволяет решать проблемы на молекулярном уровне. При поддержке эффективной аналитики подобные разработки могут способствовать решению многих проблем с принятием во внимание всех необходимых аспектов — удобства и простоты в обращении, совместимости с окружающей средой и экономии ресурсов.

Использование весов при проведении химических экспериментов, чем мы обязаны А.Л. Лавуазье (1743–1794 гг.), положило начало эпохе так называемой современной химии. Р.В. Бунзен (1811–1899 гг.) и Р. Фрезениус (1818–1897 гг.) считаются основателями аналитической химии в Германии. Бунзен уже в середине XIX века проводил фундаментальные исследования химических процессов, проходящих в доменных печах. Одним из замечательных результатов его деятельности стала возможность заметного снижения удельного расхода топлива. Профессор Фрезениус открыл в 1848 г. в Висбадене частную учебную лабораторию, объединив под одной крышей исследовательскую работу, учебные занятия и приклад-

ную химию. В центре активной работы этого учреждения находились прежде всего проведение анализов воды, исследование технических изделий и минералов, определение качества сахара и алкоголя, обнаружение неорганических компонентов в растениях, анализ почв и удобрений, а также изучение атмосферного воздуха [1.9].

В. Оствальд (1853–1932 гг.) в 1894 г. издал в Лейпциге книгу под названием «Научные основы аналитической химии», отказываясь тем самым от привычного тогда представления об аналитической химии как о некоем вспомогательном предмете. За свои основополагающие работы по изучению катализа Оствальд получил в 1909 г. Нобелевскую премию в области химии. Далее последовали достижения Вант-Гоффа (1852–1911 гг.), З.А. Аррениуса (Нобелевская премия по химии в 1903 г.) и В.Г. Нернста (Нобелевская премия по химии в 1920 г.). Эта классическая эпоха аналитической химии протекала преимущественно под знаком химических реакций, объединенных в целях достижения аналитического разделения, что в своей основе превосходно оправдывало себя в прикладной аналитике на протяжении многих десятилетий.

Открытие новых химических элементов было мощнейшим импульсом для творческого подъема среди химиков, причем разработка каждого нового способа анализа влекла за собой дальнейшие открытия. Если элемент германий был открыт в 1886 г. уже известным к тому времени методом химического осаждения, то выделение для щелочных металлов рубидия и цезия в минеральных водах Р. Бунзену совместно с физиком Кирхгоффом (1824–1887 гг.) удалось разработать в 1861 г. с помощью эмиссионного спектрального анализа. При химическом разделении прослеживались важнейшие спектральные линии обоих металлов, а после каждого выполненного разделения продолжалось отслеживание той их части, где линии оказывались наиболее интенсивными. Позднее на основе эмиссионного спектрального анализа были открыты: таллий (1861 г.), индий (1863 г.), галлий (1875 г.) [1.10].

В качестве другого примера можно упомянуть развитие радиохимических методов, которые привели мадам Кюри в 1898 г. к обнаружению радия и полония. За открытие этих элементов, а также их описание и исследование с указанием эффективного выделения Мария Кюри получила в 1911 г. Нобелевскую премию в области химии. Далее последовали успехи других ученых: в 1922 г. был найден гафний, а в 1925 г. – рений как последний из отсутствующих в периодической системе естественных элементов, причем достигнуто это было именно на основе только что внедренного в практику рентгеноспектрального анализа.

С расцветом химической промышленности на эту положительную фазу, связанную с накоплением новых знаний (открытие не известных ранее элементов, создание теории атомов, теории газов, закона действия масс, изучение стехиометрии, процесса расщепления ядра и др.), накладывалась и отрицательная, где в значительной мере девальвировалась научная сторона аналитической химии. Последняя использовалась в основном только для стандартного контроля продуктов синтеза, в ходе которого эти продукты приходилось вновь подвергать разложению, привлекая дополнительные средства.

Для характеристики органических продуктов синтеза на протяжении достаточно долгого времени предлагался исключительно анализ органических элементов в

качестве единственного аналитического принципа. Таковой был разработан Ю. фон Либихом в 1837 г., а позднее усовершенствован сначала Ф. Преглом в 1920-е годы, затем к этому процессу подключились и многие другие микроаналитики. За развитие микроанализа органических веществ Прегл получил в 1923 г. Нобелевскую премию по химии. Если во времена Либиха использовались еще пробы весом до грамма, то теперь их вес был снижен до нескольких миллиграммов. Это не только позволило сократить продолжительность анализов, но и дало возможность проводить элементные анализы дорогостоящих природных соединений. Предпринимались многократные попытки сократить навески проб до нижнего мкг-диапазона, однако эти довольно затратные методы позднее были заменены масс-спектрометрией.

Вообще, 1920–1930-е годы были периодом развития классического микроанализа. При этом в качественном анализе предпочтение отдавали исследованиям с помощью паяльной трубки и микрокристаллическим реакциям, которые были не только в своем роде эстетичными, но и чрезвычайно чувствительными и более надежными, чем ранее популярные цветные и капельные реакции. Но в 1950–1960-е годы работы по развитию и совершенствованию приемов в методах микроисследований начали сворачиваться по причине сложившегося к тому времени весьма отрицательного отношения общественности к аналитической химии в целом.

В гораздо более благоприятной обстановке, чем это было в случае с химической промышленностью, развивалась в 1950-е годы элементная аналитика в геохимии и металлургии. Здесь значительно раньше, чем в других отраслях, была осознана ее незаменимость в деле оптимизации свойств продукции (например, сплавов и сталей), а также при получении новых знаний о строении земной коры, что ускорило добычу содержащихся в недрах Земли сырьевых ресурсов. Была сделана ставка на спектральный анализ Бунзена с привлечением множества последующих стимулов, способствующих развитию современной инструментальной аналитики. Однако, несмотря на уже начавшееся активное внедрение физических методов анализа — спектроскопии, — химическая аналитика по сей день остается в первую очередь той областью химии, открытия в которой нередко делаются, так сказать, «на кончике пера», ибо только глубокое знание веществ и материалов способно создать прочную базу для собственно аналитической химии.

1.2. Преимущества инструментальной аналитики

Прямые инструментальные приемы являются в основном физическими относительно методами, где аналитические измеряемые величины отличаются от результатов в классической аналитической химии (пример: масса осадка), представляя собой электрические параметры, обусловленные, допустим, пучками электронов, фотонов, нейтронов и ионов. Искомая концентрация или, соответственно, определяемое абсолютное количество элемента либо соединения становятся, таким образом, функцией соответствующей калибровки оборудования.

При условии правильно выполненной калибровки приборной техники преимущества инструментальной аналитики состоят, во-первых, в возможности регистрировать очень малые (следовые) концентрации (вплоть до нижнего микродиапазона),

причем с использованием сравнительно небольшого количества вещества, и, во-вторых, в скорости проведения анализа, чем обеспечиваются предпосылки для автоматизации процесса и многократного использования одной и той же пробы, поскольку исследуемое вещество в ходе анализа не претерпевает никаких изменений.

1.2.1. Следовая аналитика

Методы классической аналитической химии, дающие при определении содержания чрезвычайно точные результаты вплоть до тысячной доли процента, основаны преимущественно на химических реакциях, в том числе на реакциях осаждения труднорастворимых продуктов (гравиметрия) либо интенсивно окрашенных продуктов (титриметрия). Поскольку подлежащие исследованию элементы находятся в виде ионов в водном растворе, можно говорить о «мокрых» способах химического анализа. Эти классические методы определения сверхмалых объемов уже не годятся для экономичной лабораторной аналитики в следовом диапазоне.

Если, например, надо выполнить количественное определение концентрации элемента 1 нг/г в клетке, то уже потребуется метод определения с абсолютной обнаружительной способностью в фемтограммовом диапазоне (1 фг = 10^{-15} г). Понятно, что аналитическая информация и в этом случае должна быть еще достаточно надежной. Сомнительность полученных данных не исключена сегодня на всех фазах аналитического процесса, когда приходится определять ничтожно малые концентрации в единицах нг/г и ниже. Причиной такого положения является наличие систематических погрешностей, которые имеют в традиционных анализах лишь второстепенное значение, но роль которых резко возрастает при определении все более низкого содержания элементов.

В то время как известные статистические ошибки не выходят за рамки законов вероятности и поэтому математически хорошо описаны (что позволяет сократить их число за счет многократного повторения измерений), источники систематических погрешностей нередко имеют комплексную природу, поэтому распознаются с большим трудом и от них не застрахованы даже самые опытные спе-

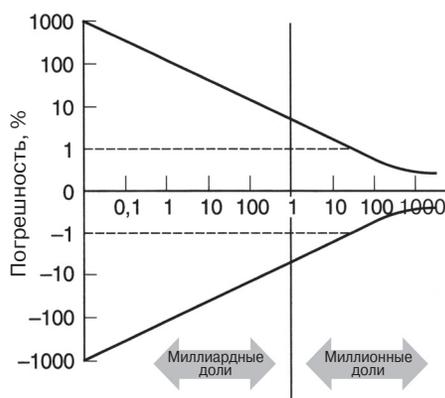


Рис. 1.1. Возрастание ненадежности результатов следового анализа при определении все меньшего содержания

циалисты по следовым анализам. Таким образом, минимизация систематических погрешностей стала главной проблемой ультраследового анализа (рис. 1.1). Максимально возможное исключение такого рода ошибок требует очень большого опыта и, прежде всего, квалифицированной критичности.

Здесь отмечается тенденция к развитию экономичных инструментальных прямых методов, реализуемых с применением весьма дорогостоящего оборудования и основанных на физических принципах. Специалисты сразу взяли на вооружение современный термин «инструментальная аналитика». С точки зрения необходимых затрат важную роль играют экспрессные прямые методы определения для использования в стандартных анализах, в том числе и с управлением в режиме реального времени. Производители соответствующего оборудования предлагают широкий выбор самых разных измерительных схем — от высокоэффективной исследовательской установки до миниатюрного устройства для проведения анализов прямо на рабочем месте.

1.2.2. Высокий оборот проб

В настоящее время все более популярным становится такое понятие, как «производительность», «эффективность» или «продуктивность». Повышение производительности является неперенным условием достойного уровня жизни, каковой общественная система способна предложить своим гражданам. Поэтому частные промышленные предприятия и многие общественные организации неустанно ищут и находят все новые пути улучшения качества товаров и услуг. Изготовители научно-исследовательского оборудования оказались в последние десятилетия в числе тех, кто наиболее энергично способствовал повышению производительности в самом широком смысле этого слова. Вспомним хотя бы, как выглядела раньше типовая аналитическая лаборатория. В ней имелся огромный запас стеклянных принадлежностей — разного рода пипеток и бюреток и несметное число высококвалифицированных научных сотрудников, которые проводили полный рабочий день за лабораторным столом. Но результат их каждодневного труда был, мягко говоря, неадекватным: ничтожное число исследованных образцов.

В настоящее время вследствие использования современных высокоэффективных приборов объем выполненных работ резко вырос. Сегодня многие лаборатории ежедневно анализируют, как правило, тысячи образцов, а полученная в результате этих усилий дополнительная информация служит основой для последующих исследований. Минералы и масла обнаруживаются сейчас гораздо эффективнее, быстрее перерабатываются в конечные продукты, причем количество отходов сильно сокращается — и все это заметно снижает объем затрат! Добротность используемых в промышленности сырьевых материалов и конечной продукции за последние годы несомненно повысилась, так что потребитель вправе ожидать и значительно более качественных, чем в прошедшие годы, продуктов питания, фармацевтических изделий и товаров длительного пользования.

Нормы обеспечения качества требуют высокоэффективных аналитических исследований в ходе всего производственного процесса. Вместо принятого ранее взятия выборочных образцов ныне все чаще переходят к проверке каждой отдельной

упаковки — например, в рамках контроля поступления товаров. В связи с этим аналитика должна быть готова к наплыву все большего объема проб, а обработка многократно возросшего объема материала при том же (или даже меньшем) количестве сотрудников возможна только на основе автоматизации и экспрессных методов анализа. Поскольку основная часть времени обычно приходится на пробоподготовку, то ускорить работу в целом удастся преимущественно за счет сокращения времени на эту операцию либо даже полного отказа от нее. Таким образом, можно говорить о тенденции к переходу на методы измерения, интегрированные в процесс либо действующие в реальном масштабе времени (In-line и, соответственно, On-line).

Представьте себе тот огромный объем анализов, который необходимо выполнять в настоящее время в рамках защиты объектов окружающей среды. С ручными способами из прошлых времен здесь просто нечего делать! Ясно, что без современного аналитического оборудования мы не могли бы сегодня столь эффективно контролировать процессы и управлять состоянием окружающего мира, в котором живем.

Обработку большого объема материала для текущих анализов можно теперь переложить на плечи машин и автоматов. Эффективно действующие аналитические автоматические устройства обычно обходятся дешевле, чем обслуживаемые вручную приборы для проведения классических анализов. При этом автоматы выдают результаты, не обремененные субъективной оценкой (например, со стороны обслуживающего персонала). Автоматическое оборудование, используемое в инструментальной аналитике, можно классифицировать примерно следующим образом:

- полуавтоматические устройства, при которых часть операций собственно анализа выполняются вручную,
- полностью автоматические устройства, обеспечивающие полностью автоматический процесс выполнения анализов,
- логические автоматы — частично или полностью автоматические устройства, способные на основе результатов измерений изменять (например, оптимизировать) ход анализа,
- автоматы управления процессом — системы, обеспечивающие дальнейшую обработку результатов анализа в микро-ЭВМ (например, при управлении дозировочными насосами).

В настоящее время стремительно растет спрос на все более производительные, более гибкие автоматические системы подготовки и обработки проб. Сами же устройства — по причине оснащения их ЭВМ и при наличии микропроцессорного управления — все меньше нуждаются в обслуживающем персонале. Во избежание ошибок и погрешностей оборудование снабжается автоматической системой контроля результатов, выдающей сообщение об ошибке, если измерения выходят за границы поля допуска.

1.3. Спектроскопия

Большую часть сведений о строении материи получают на основе экспериментов, в ходе которых свет — или, как обычно говорят, излучение — и материя вступают в определенное взаимодействие. Со времени первого практического спект-

рального анализа, проведенного Бунзенем и Кирхгоффом, основанная на взаимодействии между излучением и материей спектроскопия с ее огромным многообразием методов превратилась в важнейшее вспомогательное средство современной аналитики. Это можно объяснить как прогрессом в области совершенствования оборудования, так и фундаментальными теоретическими трудами, успех которых был бы невозможен без – открывающих новые пути – познаний в области квантовой механики.

Известно, что свет имеет двойственную природу – волновую и корпускулярную, и для его описания используются характеристики двух видов: волновые и квантовые.

Одни физические явления, вызванные взаимодействием света и материи, могут быть описаны с помощью волновой природы света, другие – только на основе корпускулярной теории. Видимый свет является примером электромагнитного излучения. В качестве других примеров можно назвать: рентгеновское излучение, ультрафиолетовое излучение и инфракрасное излучение. Все эти виды излучения имеют нечто общее: их можно регистрировать в виде электромагнитных волн, распространяющихся со скоростью света и отличающихся только частотой.

Развитие классической спектроскопии и применение абсолютно новых принципов в спектральной аналитике стали основными причинами повышения роли спектроскопии в наше время. Она обладает столь мощными информационными возможностями, что можно смело утверждать: современная атомная и молекулярная спектрометрия способна дать ответ практически на любой осмысленный вопрос из области аналитики. Еще 30 лет назад спектры УФ-излучения и комбинационного рассеяния света регистрировались с помощью фотопластинок, а спектры ИК-излучения точка за точкой записывались гальванометром, причем оснащенные трубками аналого-вычислительные усилители считались вершиной конструкторской мысли, а спектрограммы составлялись путем механической сортировки перфокарт.

Суть любого контроля качества – это вопрос идентичности. Для практической работы контрольной лаборатории требуются измерительно-технические способы, обеспечивающие квантуемые и воспроизводимые параметры. Определенная измерительная техника всегда может отобразить лишь часть всех свойств продукта и в идеале должна выборочно регистрировать признаки, указывающие на то или иное качество. К простому измерению относится определение температур плавления и кипения, показателя преломления или вязкости. Если же речь идет о химических различиях, селективности таких способов оказывается явно недостаточно. С другой стороны, химические анализы, производимые известным «мокрым способом», нередко занимают слишком много времени, особенно если требуется получить количественные показатели.

Итак, запомним: спектроскопия есть наука о взаимодействии между светом и материей.

Внедрение спектроскопии в сферу аналитики послужило мощным стимулом для ее развития и совершенствования. Одномерные способы анализа дают для каждого вещества всего одну измеряемую величину (температуру плавления, время запаздывания и т.д.). Методы спектроскопии представляют собой как мини-

мум двухмерные способы анализа, дающие для вещества в каждом разрешимом диапазоне длин волн (или масс) спектра хотя бы одно значение интенсивности. Поэтому информативность спектроскопии достаточно велика для того, чтобы ответить практически на любой вопрос из области аналитики. Это, собственно, одна из причин успешного развития спектроскопических методов анализа.

Спектроскопия по определению занимается описанием атомов, ионов, радикалов и молекул на основе регистрации и расшифровки их спектров, получаемых с помощью различных измерительных устройств, среди которых можно назвать: атомно-абсорбционный спектрометр, атомно-эмиссионный спектрометр или спектрофотометр. Спектроскопические приборы состоят, как правило, из трех основных узлов: источника излучения, устройства для спектрального разложения и детектора для измерения излучения.

Практическая спектроскопия очень скоро начала развиваться в двух направлениях, разделившись на атомную и молекулярную. Аналитические методики использовали для этой цели переходы в схемах энергетических уровней молекул и атомов с квантами излучения (фотонами) из участков спектра от рентгеновского излучения до ультракоротких волн. При атомной спектроскопии речь идет о качественном и количественном определении элементов в разных веществах и областях концентраций. Сюда относятся, например, способы атомной абсорбции, атомной эмиссии и рентгеновской флуоресценции. Методы молекулярной спектроскопии на основе УФ/видимой, ИК-областей спектра, комбинационного рассеяния и ЯМР (ядерный магнитный резонанс) позволяют сделать вывод о связях и структуре молекул. Характеристические полосы или комбинации полос спектра могут стать свидетельством того или иного качества, равно как и основой для определения отдельных компонентов.

К общему понятию «спектроскопия» относят также методы масс-спектрометрии и электронной спектрометрии. Хотя, строго говоря, масс-спектрометрия не является методом, основанным на взаимодействии между электромагнитным излучением и материей, а есть метод разделения.

Многообразие предлагаемых методов позволяет получить ответы на весьма специфические вопросы, для чего можно взять на вооружение: микро- и следовый анализ, анализ поверхности, исследование тонкой структуры комплексных систем и аналитику реактивных систем. Многие спектроскопические способы действуют недеструкционно, то есть без разрушения образца, что позволяет многократно и по-разному исследовать одну и ту же пробу, которая и после этого вполне еще может быть пригодна для дальнейшего изучения. Это особенно удобно, например, в случае анализа произведений искусства или при конечном контроле качества готовых изделий. Но особенно важным представляется то обстоятельство, что многие спектроскопические способы могут быть реализованы непосредственно на месте нахождения подлежащего исследованию образца, а результат анализа выдается в реальном времени, что позволяет своевременно вмешаться в процесс, осуществляя требуемые регулировки, либо вообще прервать работу в связи с аварийной ситуацией и т.п.

Сегодня представляется излишним говорить о значении физико-химических методов анализа, которые стали повседневным делом каждой современной хи-

мико-аналитической лаборатории. С помощью спектроскопических методов удастся решать, в частности, следующие задачи:

- находить и добывать сырьевые ресурсы,
- разрабатывать новые изделия и технологии,
- проектировать и оптимизировать производственные процессы,
- обеспечивать требуемое качество выпускаемой продукции.

Благодаря многообразию возможностей применения, высокой точности результатов и замечательной чувствительности обнаружения, не говоря уже о существенном сокращении времени на проведение анализов, спектроскопические методы достигли высшей степени экономической эффективности. Без них сегодня не произвести ни одной тонны стали, не создать ни одного электронного блока. Существуют законодательно установленные требования в отношении качества продуктов питания, а также таких жизненно важных материй, как вода и воздух, и, наконец, лекарственных препаратов разного рода, и эти требования подлежат строгому выполнению. С помощью спектроскопических методов удастся держать под контролем и побочные продукты человеческой деятельности: мусор, отработанный воздух и сточные воды. Исследование экономических основ в широком смысле — от биохимии до астрономии — немыслимо без современных спектроскопических методов анализа.

В настоящее время в области инструментальной аналитики все чаще находят применение компьютеры, благодаря чему само оборудование становится удобнее и проще в обслуживании, а обработка результатов возможна в любой форме. В этих условиях оператору в принципе достаточно иметь лишь общее представление о сути анализа, а иногда он может вообще ничего не знать о нем. Однако при этом не стоит забывать (и здесь кроется главная опасность!), что надежность того или иного прибора всегда зависит от точности его калибровки, и, следовательно, необходимо постоянно и скрупулезно проверять получаемые результаты. Аналитическое устройство не должно становиться своеобразным «черным ящиком», а вычисленные показатели ни в коем случае нельзя слепо доверять компьютеру, поскольку тот способен лишь обработать результаты выполненного анализа. Но «правильный» анализ во многом зависит от тщательности отбора проб, их подготовки и обеспечения соответствующих условий работы.

Практически все используемые в спектроскопии приборы содержат — часто в модульном исполнении — системы для взятия проб и возбуждения аналитического сигнала. Далее вступает в действие спектрометр для создания спектра в интересующем интервале длин волн и выделения специфичного для данного вещества сигнала; затем наступает очередь детекторной системы для регистрации измерительного сигнала и, наконец, за дело принимается устройство для обработки данных измерения. Важная роль отводится и системе управления всеми процессами измерения с поддержкой вычислительных машин. В последние годы в этой области особой популярностью пользуются персональные компьютеры. Наряду с внедрением высокопроизводительных ПК, развитию многих новых методов анализа эффективно способствовало появление таких конструктивных узлов, как лазерные источники излучения и волоконные световоды.

Сегодня автоматизированы многие трудоемкие операции (взятие проб, их подготовка, размещение в устройстве), а световые волокна дают возможность исследовать образцы, которые находятся за пределами спектрометра либо относятся к опасному, чувствительному или весьма ценному материалу. Предполагается, что в будущем многие анализы, выполняемые сегодня еще по методу Либиха (отбор проб, транспортировка их в лабораторию, проведение собственно анализа, обработка результатов), будут осуществляться в реальном времени прямо на рабочем месте либо с применением миниатюрных специализированных спектрометров или оптических волноводов, соединяющих разные пункты взятия проб с центральным спектрометром.

Целью настоящего издания является обсуждение проблем спектроскопии, но не стоит рассматривать эту книгу как пособие для спектроскописта. Она обращена, прежде всего, к занятым в промышленном производстве химикам-практикам и инженерам, использующим спектроскопические исследования в качестве вспомогательного средства при решении разного рода химических задач. Изложенное выше введение призвано дать обзор существующих спектроскопических методов и побудить названную целевую группу активнее привлекать эти методы в своей собственной работе.

1.4. «Ничто»: как его найти

Понятно, что расстояние от Штутгарта до Красной площади в Москве не покроешь за два прыжка: между ними протянулась воздушная линия длиной в 2000 км. Два миллиметра этого пути составляют 1 ppb (миллиардная доля), что соответствует одной миллиардной части всей трассы. Уже в данном случае – при наличии числа «всего» с девятью нулями – наступает предел человеческому воображению. Способность человека представить определенный размер или число связана скорее с его повседневной жизнью: каждому понятно, например, какова тяжесть одного килограмма. Ни одному человеку не составит труда показать руками примерную длину в один метр. И любой знает, сколько длится один час, особенно если его приходится провести в томительном ожидании. Но вот при упоминании тысячи тонн, сотой доли миллиметра и 4000 лет человек уже чувствует границу, за которой его воображение бессильно, а уж число световых лет, количество наносекунд и частей на миллиард заставит его разум полностью капитулировать.

В былые времена столь редкими единицами измерения оперировали исключительно естествоиспытатели. Но сейчас подобное обозначение можно встретить во всех средствах массовой информации, когда сообщается, скажем, о мощности электростанции (мегаватт), об открытии нового гормона (микрограммов) или о загрязнении грунтовых вод (частей на миллиард).

Современная аналитика занимается, так сказать, «миром после запятой». За последние два десятилетия ни одна наука не достигла столь впечатляющих успехов, как аналитика – наука обнаружения веществ и определения их концентраций. Если более 40 лет назад количество любого вещества до десятой части промилле приходилось считать равным «нулю», то сегодня мы вполне можем обнаружить всего одну миллиардную часть грамма. Таким образом, данная наука способна определять коли-

чества на уровне следов, что абсолютно не поддается человеческому воображению, и этот успех придал совершенно новое измерение, в частности, обсуждению проблем защиты окружающей среды. Практически уже можно попытаться обнаружить нечто, обозначаемое ранее как «ничто». Это касается в том числе и упомянутых выше следовых остатков в почве, воде, воздухе и, наконец, в продуктах питания.

Строго говоря, «нулевого остатка» вообще не бывает, но аналитика обнаруживает еще и следы каких-то следов. Нуль, таким образом, остается теоретической величиной, к которой можно приблизиться, но никогда нельзя достигнуть. Рисунок 1.2 наглядно демонстрирует величины концентрации на уровне ультра-следов. Самым чистым веществом, какое сегодня можно изготовить, является кремний. Даже при использовании способа зонного плавления удастся в лучшем случае получить чистоту порядка 10^9 примесных атомов на см^3 . Если упрощенно принять 10^{23} атомов на см^3 , это соответствует загрязнению, равному примерно 10^{14} атомов, или 0,01 ppt (триллионная доля).

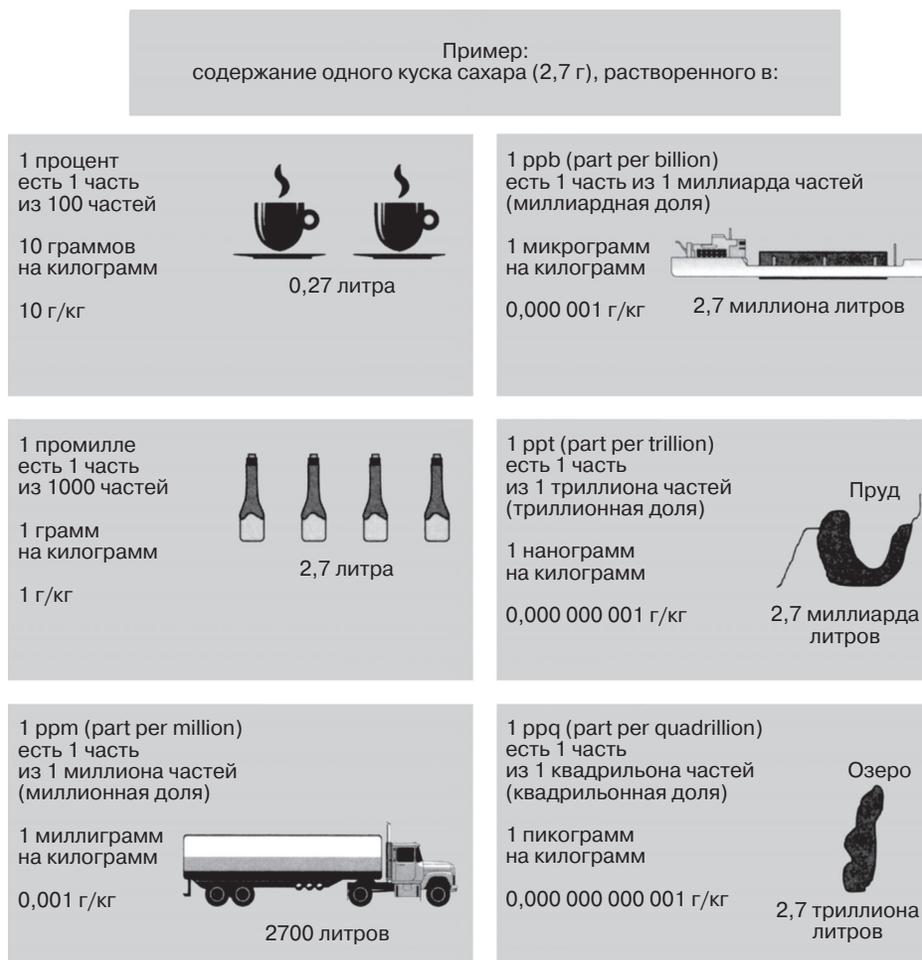


Рис. 1.2. Наглядные примеры величин концентрации

Но высокая эффективность аналитики имеет и свои подводные камни: вновь и вновь приходится сталкиваться с ситуациями, когда из результатов анализа делаются ошибочные выводы, поскольку обращение с «крошечными» размерами требует строгого соблюдения множества граничных условий. Все мы являемся в некотором смысле заложниками аналитики, оставляя без ответа вопрос: какую же концентрацию «подозрительного» вещества все-таки считать опасной? Здесь наука просто ставит нас в тупик. Политики уходят от ответа, возросшая чувствительность методов обнаружения будоражит общественность.

Благодаря чрезвычайной чувствительности современной аналитики мы можем обнаружить в почве, в воде, в воздухе и в наших продуктах питания гораздо больше веществ, и среди них будут те, о которых мы ранее даже не подозревали, ибо не располагали необходимым оборудованием.

Многие из этих веществ присутствуют лишь в виде едва различимых следов, лежащих много ниже своего порога токсичности. Кроме того, в случае большинства следовых концентраций мы ничего не знаем о токсикологической или экологической релевантности, то есть оценка результатов определенно отстает от прогресса в области самой следовой аналитики. Также и при обсуждении допустимых нагрузок на окружающую среду все чаще используются такие понятия, как ppm (миллионная доля), ppb (миллиардная доля), ppt (триллионная доля), а с недавнего времени даже ppq (квадриллионная доля), в отсутствие четкого представления о фактическом объеме обозначенных такими единицами «загрязнений» либо о добротности полученных результатов анализа.

Пожалуй, трудно найти наглядные примеры для такого рода величин. Впрочем, одна часть на тысячу других, то есть промилле, нам еще знакома — прежде всего, по опыту проверки содержания алкоголя в крови у водителей автотранспорта. Что касается ppm, то здесь можно в шутку представить одного жителя Пруссии (пруссак) в миллионном городе Мюнхене, то есть 1 P(reuse) p(ro) M(ünchen) — «один пруссак на Мюнхен», а вот с ppb дело обстоит гораздо сложнее, так как эта единица будет означать 5 человек на все население Земного шара, если принять таковое за 5 миллиардов. Следующий (в сторону уменьшения) размер — ppt — мог бы продемонстрировать факт засорения 100 000 тонн пшеницы в товарном составе длиной 20 км одним-единственным зернышком ржи или — в пересчете на меру длины — отобразить «отрезок» в 0,4 миллиметра на пути от Земли до Луны. ...Вряд ли стоит продолжать. Далее любая попытка привести наглядный пример просто потерпит крах.

При подобных порядках величины уже никого не удивляет, что в настоящее время некие субстанции обнаруживаются даже там, где этого никто не предполагал. Люди снова и снова слышат и читают о таких «находках», однако это не означает, что найденных сейчас веществ ранее здесь не было, — просто прежде их не удавалось обнаружить. Этот нюанс нередко остается за рамками общественных дискуссий. Решения о вреде или пользе, о степени опасности, о необходимости выработки адекватных мер принимаются не на основе того факта, что какое-то вещество вообще обнаруживается. В значительно большей степени это зависит от измеренного объема данного вещества и от степени вероятности нашего с ним контакта. Лишь та доза, которую человек действительно поглощает, имеет значение при рассмотрении воздействия на его организм того или иного материала [1.11]. Еще по-

чти 500 лет назад врач Т.Б. фон Хоэнгейм, известный под именем Парацельзуса, констатировал: «Ничто, поглощенное в избыточном количестве, абсолютно безвредно».

Тем не менее, если оставить в стороне иронию, именно сверхточные результаты измерения в современной химической аналитике используются ныне как оружие против самой химии и ее так называемых ядов. И все же аналитика с ее современным техническим оснащением сумела обеспечить ученым подходы к тем сферам, которые долгое время оставались для них недостижимыми. Достаточно упомянуть хотя бы значение «следовых элементов» в нашей повседневной жизни. В слишком высокой концентрации они действуют как токсины, в точно выверенном объеме признаются порой даже полезными, а при недостатке способны вызвать синдром дефицита.

Для получения надежных результатов требуется самая тщательная подготовка и правильное проведение анализа, что особенно справедливо в отношении измерений следов тех или иных веществ. Эти требования касаются не только процесса взятия проб, их хранения и подготовки, но также оснащения лаборатории, квалификации (и поведения) персонала, выполняющего определенные операции. Если, например, вы позволяете себе курить в лаборатории, то не стоит удивляться, обнаружив повышенное содержание кадмия в исследуемом веществе; попытка же измерить на вошеном лабораторном столе содержание углерода в количестве менее миллиграмма на литр будет по понятным причинам обречена на провал, а что уж говорить об определении следов металла в пробах воды, взятых металлическим ведром!

Еще более проблематична ситуация, когда абсолютно необоснованно считают, что действие следов веществ соотносится с их концентрацией. Это объясняется, вероятно, тем, что мы еще со времен Ньютона и Декарта привыкли обобщать и экстраполировать на основе нашего привычного линейного представления о нераздельности причины и действия. Сегодня приходится отказываться от устаревших способов мышления, в том числе и в материальной сфере. Экстраполяции и обобщения, вполне уместные при определении достаточно высоких концентраций, оказываются абсолютно недопустимыми в случае очень низкого содержания вещества. Нам придется научиться мыслить более многослойно и комплексно. Все чаще мы вынуждены, наряду со столь удобными решениями типа «или-или», допускать и решения на уровне «как ..., так и ...», если мы хотим соответствовать реалиям нашего сложного мира.

Понятия «правильно» и «неправильно» можно однозначно применять, пожалуй, только в сфере качественной аналитики. Однако с точки зрения количественной аналитики эти определения в некоторых областях вообще неприемлемы. Обычно количественный анализ считается правильным, если он может быть воспроизведен в диапазоне статистически установленных границ погрешности. И при этом уже вообще никакой роли не играет тот факт, что полученный результат может оказаться безнадежно ошибочным. Это означает, что в сфере количественного анализа к понятиям «правильность» и «неправильность» приходится добавлять еще третье понятие — сравнимость, или сопоставимость, результатов.

Количественный анализ считается правильным, если в области заданной статистической достоверности от раза к разу получают одинаковые результаты анализа. Стандарты калибровки приборов, как правило, тщательно изучаются и слу-

жат мерой всех вещей. Но если иной стандарт не подходит, аналитики вынуждены находить сопоставимые параметры. Следовательно, анализ классифицируется как «правильный», поскольку ни один аналитик не работает по другой методике и другим стандартам. Значит, возможности получать правильные, неправильные либо сопоставимые результаты в области количественной аналитики устанавливаются иногда просто волевым решением.

1.4.1. Пример: платина

Из многочисленных примеров, наглядно доказывающих необходимость более широкого аналитического мышления, здесь можно упомянуть и не столь пока распространенную ситуацию, в которую нас ввергло внедрение платиновых катализаторов. Платиновые катализаторы в значительной мере способствуют уменьшению эмиссии окиси азота и углеводородов. Для этой цели ежегодно перерабатывается около 50 тонн платиновых металлов [1.12]. Правда, в небольшом объеме платина все же выделяется и накапливается в окружающей среде, ибо даже в рабочих условиях катализатора она не может вести себя абсолютно индифферентно. При используемых у нас трехходовых катализаторах объемы высвобождающейся платины достигают всего лишь среднего нанограммового диапазона из расчета на километр движения. Впрочем, эти столь мизерные объемы со временем заметно возрастают за счет постепенного накопления.

При современном уровне знаний пока еще нельзя уверенно констатировать вероятность наступления тех или иных физиологических последствий для организма человека в результате воздействия на него этой высвободившейся платины. Речь может идти в данном случае о платиновой астме, платинозе, раке, но повторим: необходимо тщательно изучить еще и характер распределения и вид связи платины как важнейших критериев оценки риска.

Поскольку естественная и присущая всем концентрация платины в крови составляет около $10^{-9}\%$, то необходимые методы для определения объема в единицах пикограммов еще нуждаются в тщательной проработке. Тем не менее уже сегодня удастся надежно устанавливать столь низкие концентрации платины в организме человека и в важных для окружающей среды веществах. Люди, напрямую соприкасающиеся с платиной, уже обнаруживают ее концентрации на порядок выше, чем те, что работают с применением надежных защитных средств.

В любом случае, платины в окружающем нас мире накопилось уже гораздо больше того объема, который можно получить в результате эмиссии через катализаторы. Причина известна: содержание платины, например в топливе, автомобильных шинах, удобрениях и т.д., приводит к ее постепенному накоплению в окружающей среде. Особое опасение внушает тот факт, что даже металлическая платина, очень тонко диспергированная, поглощается растениями и животными, попадая затем в продукты питания человека. Поэтому следующим шагом должна стать еще более сложная задача: выяснить механизм мобилизации платины.

Этот яркий пример, предлагаемый вместо множества других при оценке экологических рисков, однозначно демонстрирует весь комплекс взаимодействий между элементами и жизнью, показывая огромную значимость аналитической химии для

качества нашего будущего существования. Представляется целесообразным использовать современную высокоразвитую аналитику именно для защиты окружающей среды, причем совершенно ясно, что пренебрежительное отношение к некоторым граничным условиям и непонимание порой весьма сложных зависимостей открывает дорогу к неверным результатам и сомнительным выводам.

1.4.2. Ограничения следовой аналитики

Одна из серьезных проблем следовой аналитики состоит в том, что аналитические данные оказываются тем менее надежными, чем более низкая область концентраций подлежит определению. В сверхмалом (следовом) диапазоне (в единицах нг/г или пг/г) порядок величин погрешностей результатов анализа может оказаться весьма значительным. И тогда обязательно встанет вопрос: имеет ли смысл в таких условиях стремиться к улучшению обнаружительной способности данного метода? На этот вопрос не может быть общего ответа. В будущем все реже будут задаваться целью определять еще меньшее общее содержание — то есть относительные концентрации — элементов в биотических матрицах. Вездесущие концентрации элементов образуют здесь еще пока целесообразные низкие пределы определения [1.13]. И все же следует искать пути понижения абсолютных пределов обнаружения, чтобы иметь возможность регистрировать элементы (например, платину) вплоть до ничтожно малых концентраций.

Между тем результаты анализов в пикограммах с проникновением в область фемтограмм-единиц являются уже вполне обычным делом. Просматривается и перспектива достижения аттограммового уровня, что делает понятие «нулевая концентрация» достаточно абсурдным, хотя его еще и сегодня можно встретить в некоторых нормирующих документах.

Пример. Нынешний уровень следового анализа для регистрации ничтожных концентраций, способных вызвать определенные последствия — например, изменение физических и химических свойств материалов либо физиологических свойств организмов, — предполагает использование проб довольно большого объема, иногда более 1 грамма. В результате могут быть получены только интегральные, то есть усредненные по данной пробе, данные. Если же потребуются более подробные сведения о распределении элемента, например платины, в отдельной белковой фракции сыворотки крови, то уже не обойтись без методов с более высокой (в 10–100 раз) чувствительностью обнаружения. Наряду с суммарным определением элементов неуклонно растет интерес к так называемым специфичностям (species)¹, то есть к идентификации элементов с учетом их состояния связи. Общая концентрация элемента в пробе еще не является достаточным доказательством его возможного токсичного действия. Для более точной оценки должны быть известны форма и устойчивость связи исследуемого вещества. Аналитика специфичности металлов (metal-species) как раз занимается этой проблемой. Поясним на примере: хром, используемый во многих отраслях промышленности, в виде соединений Cr(VI) токсичен даже в минимальной концентрации, поскольку

¹ В аналитической русскоязычной литературе данный термин обозначается как вещественный анализ. — *Прим. ред.*

ку хромат способен проникать в клетки. Соединения же Cr (III) считаются существенными для липидного и углеводного обмена веществ [1.14].

Эта серьезная задача требует от химика-аналитика особого творческого подхода и максимальной критичности на всем этапе реализации метода – начиная от взятия проб, их консервации и подготовки и заканчивая градуировкой выбранного способа определения.

Вопрос специфичности приобретает особое значение в области наук, связанных с изучением объектов окружающей среды, но он не менее важен также в сфере биологии и материаловедения. Вместе с этим заметно возросла и роль анализа микрораспределения, так что относящиеся сюда задачи расширились до размеров самостоятельной области. Способы анализа микрораспределения на основе максимальной способности к абсолютному обнаружению создали условия для распознавания потоков веществ в диапазоне микроединиц. Это применимо как в молекулярной биологии – для изучения процессов на клеточном уровне, так и в материаловедении – при решении вопросов появления и значения осадений на поверхности кристаллической решетки и на границах раздела.

1.4.3. Путь к оптимальным методам следового анализа

Инструментальные анализы относятся к относительным, но не к абсолютным методам. Это значит, что любой прибор (инструмент) подлежит калибровке согласно принятым стандартам. В то время как в измерительной технике существуют специальные образцовые меры (эталоны), в аналитике находят применение стандартные материалы и эталонные способы. Для этого существует идеальная предпосылка – наличие неискаженного аналитического сигнала, то есть изолированного сигнала в чистом виде, не подверженного воздействию со стороны прочих компонентов пробы [1.15]. Сильной стороной почти всех спектроскопических способов является обнаружение и идентификация упомянутых выше специфичностей, ибо они обращены на атомную или, соответственно, молекулярную структуру. В случае многокомпонентных смесей нередко происходит наложение спектроскопических сигналов друг на друга.

Такие систематические перекрестные модуляции аналитических сигналов обычно отмечаются в пробах сложного состава, причем (за небольшим исключением) тем чаще, чем меньше определяемая концентрация. Еще допустимые концентрации других компонентов пробы не просто варьируют от способа к способу, но зависят от множества других параметров. Поэтому в преобладающем числе случаев для компенсации систематических погрешностей требуются стандартные эталонные материалы, состав которых – посредством точного анализа – должен быть максимально приближен к таковому у исследуемой пробы. Достаточно надежные стандарты, с большой тщательностью разрабатываемые специалистами многих международных и национальных институтов, существуют сегодня только для важнейших групп веществ и материалов и к тому же лишь для достаточно высоких концентраций [1.16].

Абсолютно неосвоенной остается пока еще область сверхнизких концентраций (< 1 нг/г). Поэтому, как правило, большинство попыток чисто инструментальными средствами исследовать соответствующие твердые образцы напрямую,

то есть без дополнительной пробоподготовки, в еще не изученных концентрационных условиях, приводили — несмотря на возможно хорошую воспроизводимость результатов — к сомнительным либо просто ошибочным выводам. При этом на основе полученных данных принимались жизненно важные решения в сфере экономики, экологической безопасности и развития здравоохранения: вредные последствия таких действий, возможно, проявятся уже в обозримом будущем.

Вытекающие отсюда проблемы в области аналитики тоже носят многослойный характер. Овладеть методикой можно довольно легко, пройдя курс обучения под руководством опытных специалистов. Значительно труднее найти решения насущных проблем нашего общества, помочь политикам и экономистам осознать возложенную на них ответственность. Известно, что последние обычно исходят из постулата, что представленные результаты анализов принципиально верны. Чтобы поколебать эту безоглядную веру в цифры, требуется кропотливая разъяснительная работа.

Аналитические результаты должны интерпретироваться исключительно специалистами-аналитиками, которым не следует выпускать из рук полученную на основе проведенных анализов информацию. Приходится констатировать, что даже сам аналитик порой не сразу понимает открывшуюся перед ним картину, что уж говорить об оказавшихся рядом дилетантах. Поэтому ни в коем случае нельзя предоставлять право оценки результатов, например, юристам. Аналитика кончается там, где в нее вторгается некомпетентность. Вряд ли стоит позволять кому попало делать выборки по своему усмотрению, вносить изменения в полученные данные или иным образом воздействовать на результат.

Для ответа на вопрос, как удастся в ходе следового анализа прийти к применимым результатам, предлагается опять-таки обратиться к принципу классического «мокрого» способа анализа, как это показано на рис. 1.3. В сфере следовой

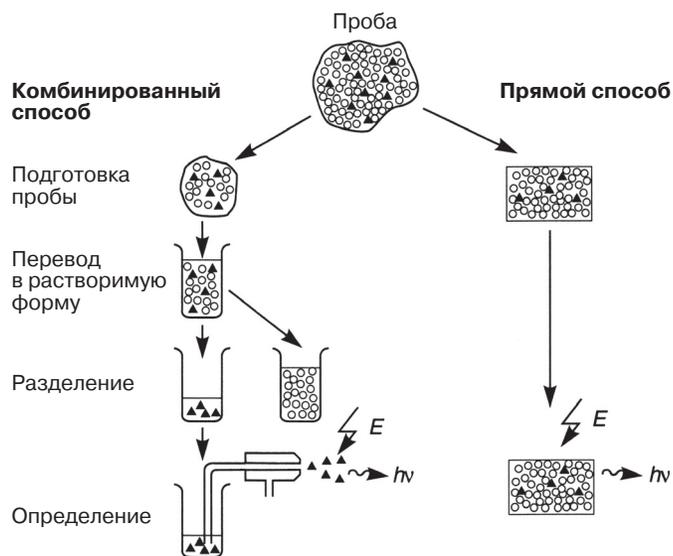


Рис. 1.3. Сравнительная схема прямого и комбинированного способов инструментальной аналитики

аналитики принято говорить о комбинированных (или многошаговых) способах, при которых собственно определению предшествуют химические методы для приведения проб в растворимую форму и для требуемого разделения. Предварительное разделение в автономном режиме или режиме реального времени с применением хроматографии получило широкое распространение на практике. Это позволяет избежать упомянутых выше перекрестных модуляций и более успешно решить проблему калибровки. Правда, теперь в случае таких комбинированных способов приходится принимать во внимание другие систематические погрешности, которые, впрочем, удается довольно успешно компенсировать.

Наличие связи между хроматографами и спектрометрами позволяет осуществлять быструю идентификацию компонентов, в том числе и в комплексных смесях [1.17]. Проблемным источником погрешностей остаются примеси при опасности занесения грязи в аналитическую систему – из приборов, реактивов и воздуха лаборатории – с получением так называемых холостых (контрольных) значений. При этом очень сложно удерживать загрязнение на достаточно низком и постоянном уровне при определении элементов, в очень высокой концентрации содержащихся в окружающей среде. Тогда следовым аналитикам приходится идти на разного рода уловки, требующие порой принятия довольно затратных мер: это может быть, например, обеспечение стерильности в лаборатории, создание замкнутых в себе комбинированных систем для функционирования в режиме реального времени, разработка специальных способов очистки реагентов и проч.

В настоящее время в некоторых случаях удается проникнуть в нижний пикограмм-диапазон или на уровень триллионных долей. Понятно, что это доступно лишь немногим специально оборудованным лабораториям. Прежние принципы определения безусловно ограничивают возможности обнаружения в сфере элементной аналитики, заставляя обратить взор на новые и более чувствительные физические методы. Так, на основе уже разработанной лазерной спектроскопии достигается принципиальная возможность обнаружения на уровне аттограммов ($1 \text{ ag} = 10^{-18} \text{ г}$).

К сожалению, для решения многих насущных проблем, число которых в будущем будет, вероятно, только возрастать, не существует патентованных рецептов. Эффективность того или иного метода либо комплекса методов может рассматриваться только в сочетании с поставленной аналитической задачей. Решение комплексных проблем немислимо без глубоких знаний в области аналитики, в противном случае не избежать принятия ошибочных решений с широкомасштабными печальными последствиями для здоровья человека, экологии и хозяйственной деятельности [1.18]. При этом следует иметь в виду, что все аналитические методы – это лишь инструмент, использование которого в поисках оптимального решения аналитических проблем требует еще и тщательно продуманной стратегии. (Аналогия: собранные вместе молоток, резец и кусок мрамора еще не есть скульптура – для ее создания нужен мастер, которому предстоит долгая и кропотливая работа.)

Одновременно не стоит забывать о том, что аналитика возможна только при условии получения: от приборостроителя – соответствующего оборудования, а от производителя химикатов – необходимых препаратов. Резюмируя, можно утверждать

дать, что в принципе существуют все условия для проведения правильных — и сопоставимых! — анализов. Для этого достаточно привлечь к работе грамотного химика-исследователя.

1.4.4. Взятие проб

В современной аналитической методике для исследования веществ достаточно в большинстве случаев использовать пробы совсем небольшого объема. Поступивший в лабораторию материал представляет собой обычно некий сборный образец, нуждающийся в соответствующей предварительной подготовке. С учетом желаемой репрезентативности проба не может быть сколь угодно малой. Операции по взятию и подготовке проб требуют определенных затрат, и небрежное обращение с представленным для исследования веществом может резко увеличить и без того немалые расходы. Действующие нормы ДИН и принятые законодательные акты предписывают, кроме прочего, добросовестное ведение документации с фиксацией результатов входного, производственного и конечного контроля продукции. В этом отношении особенно строги требования в области защиты окружающей среды, где «уровень техники» нередко определяется точностью проведения анализа — без учета гораздо более серьезных ошибок при взятии проб.

Надежность показателей часто основывается исключительно на аналитике или, соответственно, на погрешностях, связанных с выполнением анализа. Процессам взятия, обработки и подготовки проб уделяется, к сожалению, слишком мало внимания. Ошибки, совершаемые при выборе подходящего места для взятия проб, определении их объема и количества, по своим последствиям порой в десятки раз превышают упущения при проведении собственно анализа. Можно ли требовать от специалиста точности проведения анализа на уровне, так сказать, нескольких разрядов после запятой, если сбои на этапе взятия проб заведомо не позволяют достичь такой точности.

Инструментальный способ проведения анализов будет безупречным лишь в той степени, в какой это допускает процесс пробоподготовки. Недостаточно обработанные пробы, загрязненные или обремененные мешающими примесями, равно как и количественные потери в силу реакций обмена или прочих химических превращений, — все это снижает эффективность чувствительных методов измерения. В принципе справедливо было бы утверждать, что инструментальный метод пригоден лишь для измерения того, что количественно выделено на этапе подготовки пробы. Поэтому контроль качества всегда предполагает также принятие во внимание процесса взятия пробы [1.19]. Объем каждого отдельного образца зависит от особенностей исследуемого материала и числа подлежащих определению параметров. В отношении многих материалов операции отбора и подготовки образцов регламентированы соответствующими нормами. Так, конкретно для твердого топлива разработан стандарт ДИН 51 701, для керамического сырья — ДИН 51 061, для пряностей — ДИН 1020 и т.д. Также и в сфере контроля сточных вод согласно нормам DIN/DEV (Промышленный стандарт ФРГ/Стандартный способ исследования воды в Германии) взятие проб есть первый шаг на пути любого химического исследования. Ошибки, допущенные на этой стадии, обычно

не удастся скорректировать даже путем весьма трудоемких аналитических и вычислительных операций. В момент отбора следует избегать контакта с материалами, из которых могут выделиться вещества, переходящие в пробу и способные исказить результат исследования. При этом, в зависимости от параметров исследования, нормы DIN/DEV предъявляют разные требования к используемому оборудованию [1.20]. Так, в ряде случаев обязательным условием является применение неактивных материалов типа боросиликатного стекла или тефлона.

Чрезвычайно важно, чтобы в расчет принималось все поперечное сечение потока анализируемого вещества, а емкость для проб была абсолютно чистой и соответствующей количеству взятого вещества. Для получения репрезентативного поперечного сечения выборки предлагается следующий принцип: на протяжении всего процесса через четко установленные интервалы времени забирается несколько отдельных проб, объединяемых затем в один сборный образец. Прямо на рабочем месте возможно проведение лишь ограниченного числа исследований. Поэтому за взятием проб обычно следует доставка их в лабораторию. Во время этой транспортировки пробы должны быть в охлажденном состоянии и обязательно защищены от света – в целях предотвращения химического распада ингредиентов.

1.5. Тенденции развития аналитики объектов окружающей среды

Аналитические определения применительно к объектам окружающей среды в последние годы привлекают все более пристальное внимание общественности. Неуклонно продолжается внедрение высоких технологий в этой области. Германия в Европе и Япония в азиатском регионе занимают ныне ведущие позиции в деле изучения и защиты окружающей среды, производства экологически чистых продуктов и развития эффективных и безопасных способов утилизации бытовых и производственных отходов. На долю национальных проектов по глобальной защите окружающей среды приходится в Германии около 65%, а в Японии почти 80% всех научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в секторе частной экономики [1.21].

Законодательные акты по вопросам экологической защиты ориентируются преимущественно на производственные мощности отрасли аналитической химии. Европейский спрос (в частности, со стороны бывшей ГДР) на лабораторную аналитику в будущем будет только расти. Причина заключается в безусловной необходимости осуществления надзора за состоянием природных и промышленных объектов, обеспечения контроля качества производимой продукции и проверки разрабатываемой документации по общезначимым проектам и планам [1.22].

На данный момент у населения сформировалось достаточно противоречивое отношение ко всему, что связано с химией. Так, всю химическую продукцию не совсем справедливо сделали ответственной за большую часть проблем, касающихся окружающей среды: чуть что, сразу вспоминают диоксины, средства защиты растений и т.п., забывая при этом о многих чрезвычайно полезных изделиях химического производства, используемых, например, в медицине [1.23]. Иначе об-

стоит дело с аналитической химией, к которой общество относится гораздо благосклоннее. Любопытно, однако, что в глазах широких масс населения столь многогранная вещь, как аналитическая химия, была сведена преимущественно к задачам экологической защиты во всех ее формах. Впрочем, за прошедшие годы удалось вывести тему окружающей среды из «экологической ниши», поместив в центр внимания общественности более широкомасштабные проблемы. Все чаще граждане требуют от аналитиков ответа на волнующие их вопросы касательно наличия или отсутствия вредных либо даже токсичных веществ в окружающей среде, что сопровождается обоснованным или необоснованным страхом за свое здоровье в связи с опасным воздействием тех или иных элементов. Как бы ни относились к такому положению дел сами аналитики, они в равной мере принадлежат и к тем, кто виновен в подобной ситуации, и к тем, кто извлекает из нее немалую выгоду.

Сформированы были эти условия, кроме прочего, бурным развитием инструментальной аналитики в последние годы, что позволило многократно расширить спектр анализируемых веществ и материалов и продвинуть пределы обнаружения в область гомеопатических концентраций. Эта тенденция еще не исчерпала себя. К радости приборостроителей, она приводит к тому, что техническое оснащение лабораторий приходится приспособлять к последнему уровню техники, причем по возможности в самые короткие сроки, что очевидно было бы немыслимо без соответствующего увеличения капиталовложений. То же касается, впрочем, и некоторых ноу-хау, которые в определенной степени даже обгоняют процессы инновационного оснащения лабораторий контрольно-измерительной аппаратурой.

Взаимодействие аналитики объектов окружающей среды и правовых норм представляется бесспорным, если прорыв в область нано- и пикограмм-единиц не считать самоцелью. Высокая значимость результатов аналитической химии побудила к внесению соответствующих изменений в будущее законодательство. Таким образом, эффективность аналитической химии получила свое отражение в правовом аспекте, и накопленные научные знания учитывались при разработке конкретных законодательных актов по защите окружающей среды [1.24].

Формулируя обязательные требования, законодатель обычно оказывается перед дилеммой: с одной стороны, приходится учитывать правовые интересы граждан, выражающиеся чаще всего в предъявлении претензий к отдельным веществам и материалам; с другой стороны, нельзя упускать из виду возможные расходы, связанные с исполнением определенных обязательств [1.25]. Но одна лишь законодательная база не способна охватить все многообразие подлежащих нормированию веществ и материалов [1.26]. В прошлые времена это порой приводило к тому, что законодательство рассматривало лишь отдельные «модные» вещества, которые особенно горячо обсуждались в народе, но объективно не соответствовали вынесенному общественностью приговору в отношении их потенциальной опасности [1.27].

При исследовании воздействия того или иного вещества на здоровье человека используют в большинстве случаев известный показатель МАК (максимально допустимая концентрация на рабочем месте). Речь идет о концентрации на рабочем месте, например, газа, пара или иных витающих в воздухе веществ. Эта кон-

центрация согласно «современному уровню знаний» при восьмичасовом рабочем дне, как правило, не сказывается отрицательно на здоровье человека. Соблюдение величин МАК есть официально установленная абсолютная минимальная мера защиты здоровья людей. Но эмиссия примесных химикатов, которые сегодня можно обнаружить практически в любом изделии промышленного производства, возможна не только на рабочем месте, но и в собственном жилище. Это проявляется, скажем, в неожиданно высоком выделении химических веществ у мониторов ПК [1.28]. Далее, следует иметь в виду, что величины МАК отнесены к одному конкретному веществу, в то время как на одном и том же рабочем месте возможно наличие множества опасных веществ, вредное действие которых суммируется либо даже преумножается.

При этом бесспорен тот факт, что в некоторых случаях приходится идентифицировать и количественно оценивать отдельные химические соединения. При работе с неорганическими веществами, особенно если они находятся в водных растворах, распространена общепринятая практика, вполне приемлемая даже с учетом необходимых затрат. В этой связи имеет смысл вспомнить о вполне элегантных спектрометрических методах определения анионов и катионов и методах ионообменной хроматографии, позволяющих сократить стоимость проведения анализов.

Совсем иначе обстоит дело с органической химией. В силу сложности отдельных органических соединений их определение, в том числе с использованием самых современных способов хроматографии (например, при сочетании газовой хроматографии с масс-спектрометрией либо при высокоэффективной жидкостной хроматографии), требует гораздо более значительных затрат и в принципе представляется целесообразным только при поиске ограниченного числа известных соединений, обладающих высокой репрезентативностью для какой-то группы веществ с четко выраженным потенциалом вредности. Хотя это и возможно, например при определении в питьевой воде легколетучих хлорпроизводных углеводов или химических средств защиты растений, но именно там релевантность определения полициклических ароматических углеводов оказывается весьма сомнительной, ибо, как известно, вещества этого класса отличаются чрезвычайно низкой водорастворимостью и поэтому демонстрируют лишь незначительную подвижность в круговороте воды.

Изучение метаболизма есть еще одно относительно новое научное направление. Под «метаболизмом» понимаются в данном случае процессы изменения структуры и распада органических веществ в живой и неживой природе. Аналитическое исследование используемых в сельском хозяйстве пестицидов, фунгицидов и гербицидов считается весьма сложным и тяжелым делом, без которого, однако, не обойтись при оценке потенциального риска от их применения. Для изучения переноса и перемещения метаболитов требуются долговременные эксперименты, охватывающие множество специальных аспектов. Так, например, совместимость с окружающей средой не может быть обеспечена лишь за счет того, что определенные вещества растворимы в воде и, следовательно, подвержены разложению под действием микроорганизмов, поскольку, с другой стороны, высокая растворимость вызывает опасность заражения грунтовых вод [1.12].

Что касается так называемых «старых химических отходов», которые выносятся фильтрационными водами со свалок и складов и в результате могут попасть в грунтовые воды, а далее — в культурные слои почвы и, наконец, в наши продукты питания, то здесь определяемые в настоящее время концентрации как правило уже столь высоки, что вполне могут устанавливаться традиционными методами [1.30]. Сюда стоит добавить еще вред, причиняемый окружающей среде всего мира разными видами вооружений. В ФРГ насчитывается до 240 000 мест, подозрительных с точки зрения «старых химических нагрузок на природные объекты». Как ненадежна база данных по этой проблематике, так неверна и оценка затрат, связанных с решением проблем в данной области [1.31]. При этом аналитическая задача состоит, прежде всего, в минимизации необходимых для этой цели затрат [1.32]. Число мест экологически опасных «старых нагрузок» столь велико, что их вряд ли удастся проверить и оценить каждое в отдельности. С учетом этого Общество немецких химиков подготовило и издало реестр веществ и материалов, подлежащих первоочередной переработке и утилизации в силу их особой опасности для окружающей среды [1.33]. И здесь обязательно встает вопрос относительно общедоступных технологий для проведения обязательной санации и т.п. [1.34].

Также и при аналитике отходов речь идет о значительно более высоких определяемых концентрациях, чем, например, в случае анализа остаточных пестицидов. С большим трудом формируется здесь гораздо более сложная матрица производного состава, различающаяся от партии к партии и от места к месту. Полный анализ в данном случае едва ли возможен, но, с другой стороны, потенциальная опасность для человека и окружающей среды исходит от отдельных дискретных веществ, присутствующих порой лишь в виде следов или побочных компонентов. Поэтому в области аналитического исследования отходов для получения ориентированных на матрицу показателей состава находят применение как суммарные параметры и экспресс-тесты, так и обладающая хорошим разрешением следовая аналитика на основе хроматографии [1.35].

Отлично зарекомендовала себя аналитическая концепция в отношении поверхностных и сточных вод, которая как раз закон о защите вод ставит в центре деятельности химиков-исследователей, а не наоборот. Таким образом, в отношении разделения по принципу хроматографии органических веществ, в большом количестве присутствующих в сточных и поверхностных водах, «закон пока не писан», поскольку эти вещества (уже в силу затрат времени и средств) обычно не могут быть более или менее полно идентифицированы и количественно определены, не говоря уже о том, что для преобладающего числа известных нам более чем 7 миллионов химических соединений просто не существует токсикологических или экологических оценок. Помимо этого, на практике иногда можно отказаться от определения характеристик отдельных веществ. Такое происходит, например, при оценке способов обработки сточных вод, которые обычно не касаются специфичности веществ, так что результат очистки может быть легко описан на основе одного суммарного параметра [1.36].

Поэтому характеристика органических веществ, содержащихся в воде, во многих случаях традиционно основана на суммарных параметрах, причем большинство ингредиентов с одинаковыми либо похожими свойствами покрывается од-

ним способом определения. При этом набор суммарных параметров простирается от углеводов и фенольного числа с узким спектром веществ до химического потребления кислорода, включающего огромный объем веществ. В ходе реализации ряда рационализаторских предложений в лабораториях по исследованию грунтовых вод было установлено общее содержание органического углерода (ТОС – Total Organic Carbon). От химического потребления кислорода и биохимического потребления кислорода общее содержание органического углерода отличается, в частности, тем, что процесс анализа здесь относительно легко преобразуется инструментальными средствами. Доказательством тому может служить наличие на рынке множества приборов для определения общего содержания органического углерода. Многие из них, кроме прочего, еще и в высшей степени автоматизированы, так что способ ТОС сегодня уже широко используется при контроле процесса. Также и для определения биохимического потребления кислорода появились новые виды экологически безопасного измерительного оборудования, помогающего сократить до минимума затраты на процесс измерения [1.37].

Наряду с химической аналитикой возросло значение биотестов при контроле сточных вод, что позволило определять токсичность вещества в тех случаях, где это невозможно сделать прямым химическим анализом. При биотестах используются живые организмы, а именно таким образом и в таком количестве, чтобы в ходе реакции можно было измерить активность химических ингредиентов на основе проявлений их жизни. Биотесты можно отнести, следовательно, к суммарным параметрам, отображающим общую биологическую активность пробы. Так как бактерии в принципе поддаются консервации, для применения биотестов могут быть предложены готовые «законсервированные» бактерии. При светящихся бактериях реакция на свет привязана к общему обмену веществ этих бактерий. Подавление свечения таких бактерий в токсичных пробах измеряется с помощью люминометра [1.38].

Гораздо более серьезные проблемы возникают при оценке глобальных рисков, обусловленных, например, парниковым эффектом, озоновыми дырами [1.39] и т.д. либо вырубкой лесов или иными изменениями природы под действием выделяющихся вредных веществ [1.40]. Наибольшей сложностью для аналитики является тогда определение чрезвычайно низких концентраций активных веществ. Значимые величины таких концентраций, которые нередко и так уже достигают области триллионных долей, трудно себе представить и не менее трудно обнаружить [1.41]. Но лишь надежные результаты измерений при высокой чувствительности обнаружения позволяют сделать правильные выводы о реальных нагрузках на окружающую среду [1.42]. Последние можно представить тогда в виде математических моделей климата с целью моделирования процессов в комплексной системе химии атмосферы [1.43].

Вызывает удовлетворение тот факт, что аналитика окружающей среды стала сейчас достоянием широкой общественности. Все возрастающее значение результатов анализов несомненно способствует росту профессионализма специалистов, занятых аналитическим исследованием объектов окружающей среды по широкому фронту [1.44].

Аналогично внедрению системы менеджмента качества согласно ДИН ИСО 9000, вводятся и системы управления экологической защитой. Можно надеяться, что

при этом будут учтены известные ошибки и недочеты упомянутой системы менеджмента качества. Было разработано специальное предписание ЕЭС 1836/93 касательно добровольного участия производственных предприятиях в совместной работе по управлению и контролю в сфере защиты окружающей среды. С вступлением в силу 1 июля 1993 г. этой европейской нормы во всех странах Европейского экономического сообщества создаются системы экологической защиты, целью которых является, кроме прочего, воспитание сознания людей на всех производственных уровнях в духе защиты окружающей среды, что способствовало бы улучшению ее состояния. Этот созданный на добровольной основе механизм позволит проводить систематическую, регулярную, объективную и документированную оценку мощности любого предприятия с точки зрения экологической безопасности [1.45]. Подобные «экологические аудиты» на предприятиях становятся плодотворным источником рационализаторских предложений, шаг за шагом совершенствующих благородное дело защиты окружающей среды [1.46].

Не исключено, что это новое образование натолкнется на определенный скепсис и частично даже неприятие со стороны некоторых слоев общества. Но главное достижение заключается в том, что человечество будет получать достоверную информацию о возможных рисках. Вся промышленность и большая часть сферы услуг будут путем предоставления открытой и честной информации способствовать повышению доверия к ним со стороны населения. Европейская промышленность, особенно в странах с «перегретой» экономикой и высокой средней заработной платой, при производстве основных химикатов, изделий широкого потребления и частично также промежуточной продукции уходит из высокоразвитых промышленных стран, перемещаясь в развивающиеся страны с более низким уровнем оплаты труда. Причиной этого является не только разница в производственных затратах, но также и недооцененная экспертами враждебность европейцев к совершенствованию технологий, что резко снижает в глазах общества уровень доверия к химическим процессам [1.47]. Но, перемещаясь в соседние страны, рискованные технологии не становятся безопаснее.

Аналитика объектов окружающей среды непосредственно на месте нахождения объекта приобретает все большую популярность [1.48], будь то исследование свалок или выемок грунта либо набирающие силу тренды регистрации и санирования так называемых «старых нагрузок». Далее, стоит упомянуть исследование прямо на месте и контроль так называемых «опасных грузов». Для всех проверок такого рода требуется ускоренное измерение и экспрессность, то есть высокий темп получения результата, так сказать, не сходя с места. Это позволяет быстрее, надежнее и эффективнее обнаружить источники опасности для человека и окружающей среды. Все мыслимые анализы, особенно в сфере следовой аналитики, могут быть проведены за самые короткие сроки с помощью систем, разработанных по последнему слову техники. Сегодня существует возможность почти все современное аналитическое оборудование встроить в специальные передвижные лаборатории. Даже высокочувствительные измерительные приборы, сочетающие, например, газовую хроматографию с масс-спектрометрией, или атомно-абсорбционные спектрометры могут прямо на месте использоваться для целей мобильной аналитики. Следовательно, здесь находят применение не методы экспресс-

анализа, а обычные для стационарной лаборатории приборы и системы, в полной мере отвечающие всем необходимым требованиям (см. нормы ДИН).

В заключение можно утверждать, что в области защиты окружающей среды последующие годы будут отмечены четкой тенденцией к высокотехнологичной аналитике, причем такой тренд проявит себя даже в отношении весьма сложных способов определения в текущей лабораторной практике. Специальное оборудование в сочетании с современной электроникой, техникой управления и регулирования уже сейчас усовершенствовалось настолько, что на основе соответствующих методов удается обнаруживать элементы и соединения в единицах пико- и фемтограммов. Подобное развитие безусловно имеет свою цену. И затраты на приобретение необходимых приборов, и оплата высококвалифицированного персонала продолжают неуклонно расти.

ГЛАВА 2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ СВЕТОМ И МАТЕРИЕЙ

До начала XX века существовало две модели представления излучения — волновая и корпускулярная, с помощью которых исследователи пытались описать разные физические явления. Поэтому и говорят о двойственности света, имея в виду волну и частицу, или корпускулу. Уже в 1865 г. Максвеллом и Герцем была распознана единая сущность электромагнитного излучения. Описание феноменов интерференции и дифракции базируется на волновой природе света. С другой стороны, в отношении эффекта Комптона, благодаря которому рентгеновское излучение при столкновении с электроном ведет себя как материальная частица, применимы законы упругого столкновения. Следовательно, данный эффект можно понимать в физическом смысле, представляя свет в виде пучка корпускулярных фотонов или энергии квантов. Первая модель излучения летящих частиц, или корпускул, восходит еще к Ньютону. Количественные связи между двумя моделями были впервые изучены Планком и Эйнштейном в начале XX столетия.

Большой шаг в истории естественных наук с широко идущими последствиями сделал Планк в 1900 г. Теорию отданной энергии черного луча он попытался привести в зависимость от частоты эмиссионного излучения, предполагая, что черное тело построено из известных гармонических осцилляторов (способных к колебаниям и излучению молекул). Согласно классическим представлениям, такие осцилляторы поглощают или испускают излучение своей собственной частоты, причем абсорбция и эмиссия происходят непрерывно. По Планку, эти процессы протекают не непрерывно, но квантами. Энергия поглощенного или испускаемого излучения, а следовательно, и энергия осцилляторов должны быть поэтому целочисленным кратным кванта энергии. Размер этого кванта пропорционален собственной частоте ν_0 осцилляторов:

$$E = h \cdot \nu_0; h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

Коэффициент пропорциональности h обозначается как постоянная, или константа Планка. Она имеет размерность действия: энергия \times время. Собственно квантованная величина обладает размерностью действия, а квантованная энергия есть лишь результат этого действия.

Эйнштейн увидел в данном выражении Планка связующее звено между двумя представленными выше моделями света. Количество энергии E идентично энергии кванта корпускулярного излучения, если собственную частоту ν_0 заменить любой частотой ν излучения:

$$E = h \cdot \nu.$$

Тогда, согласно законам механики, фотоны тоже обладают всеми свойствами, присущими корпускулярным частицам. Данное выражение представляет собой нечто большее, чем обычное отношение между энергией и частотой. Оно демонстрирует в некотором смысле отход от классических теорий, становясь исходной точкой для абсолютно новой фазы в истории развития естественных наук. Со времен Ньютона существовало представление, что изменения энергии любой системы происходят непрерывно. Оно базировалось на законах классической механики, а иной подход, по крайней мере в атомной сфере, привел к необходимости развития новой — квантовой — механики.

Электромагнитное излучение есть форма энергии, причем эта энергия пропорциональна ее частоте. Речь идет о поперечных волнах, когда колебания электрического и магнитного векторов проходят перпендикулярно друг другу. Скорость распространения электромагнитного излучения не зависит от частоты и составляет в вакууме $299\,790\text{ км}\cdot\text{с}^{-1}$. Излучение описывают либо через указание частоты, либо через указание длины волны:

$$c = \nu \cdot \lambda,$$

где c — скорость света; λ — длина волны света; ν — частота света.

Электромагнитное излучение может разными способами вступать во взаимодействие с химическими процессами. Помимо прочего, это важнейшее вспомогательное средство для определения структурных характеристик и химического поведения молекул. Электромагнитное излучение с различными длинами волн и к тому же с разным количеством энергии используется для изучения самых разных аспектов материи. Интервал частот, необходимый для аналитических показаний, простирается примерно от 10^6 до 10^{20} с^{-1} , то есть от области радиоволн, теплового излучения, света (от видимого до ультрафиолетового) и вплоть до рентгеновского и гамма-излучения. Частоты γ -лучей и радиоволн отличаются примерно на 15 десятичных порядков, и на столько же различаются количества энергий, преобразуемых при эмиссии или, соответственно, абсорбции этого излучения в результате взаимодействия с материей.

2.1. Внутренние и внешние взаимодействия

Когда луч света интенсивностью I_0 падает на исследуемую пробу, то одна часть излучения отражается от поверхности (I_r), другая часть (I_s) рассеивается содержащимися в пробе частицами, а третья часть (I_a) поглощается молекулами. Остаточное излучение I пропускается, как показано на рис. 2.1. Итак, имеем:

$$I_0 = I_r + I_s + I_a + I.$$

Следовательно, надо различать внешние (неквантованные) и внутренние (квантованные) эффекты.

I_r — по величине и направлению зависит только от макроскопических свойств пробы и не содержит никакой информации о ее внутримолекулярном строении;

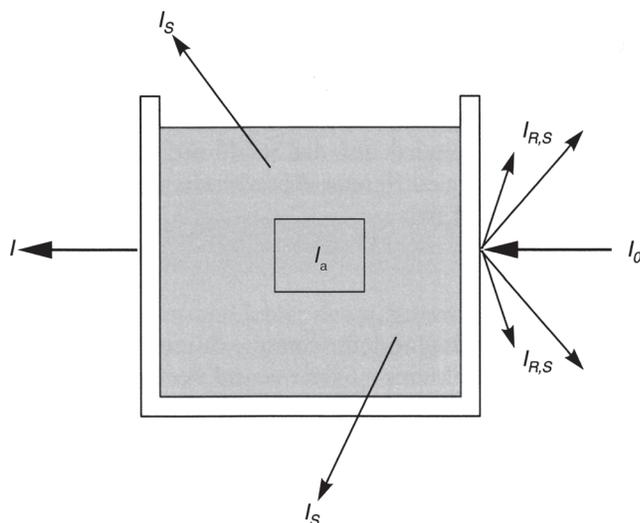


Рис. 2.1. Ослабление интенсивности светового луча (I_0) в результате поглощения (I_a), отражения (I_r) и рассеяния (I_s)

I_s — определяется отношением диаметров частиц к длине волны света и принимает максимальное значение, когда оба эти параметра составляют сравнимый порядок величин. Рассеянное излучение может исходить как от очень малых частиц коллоидных растворов (рассеяние Тиндаля), так и от отдельных молекул (рэлеевское рассеяние). При феномене Рэлея свет возбуждителя приводит электроны молекулы в состояние вынужденных колебаний. Эти колеблющиеся электрические диполи представляют собой источники вторичного излучения, причем излученный свет имеет ту же длину волны, что и свет возбуждителя. Подобные рассеяния тоже относятся к внешним эффектам;

I_a — это та самая доля света, которая поглощается молекулами. При этом световая энергия обычно превращается в другую форму энергии. Такой процесс преобразования протекает при возбужденных состояниях молекулы.

2.2. Абсорбционная и эмиссионная спектроскопия

Атомы и молекулы существуют в дискретных энергетических состояниях. Между этими состояниями возможны переходы, индуцированные поглощением либо излучением энергии. При абсорбционных измерениях прослеживается изменение излучения, выходящего из источника света, при вводе поглощающего вещества в ход лучей. При этом материя при переходе в более богатые энергией состояния возбуждения отбирает энергию у света. В зависимости от энергии излучения могут исследоваться разные возбужденные состояния. Это энергетические состояния атома или молекулы, претерпевающие изменение при поглощении излучения: атом или молекула переводится из одного энергетического состояния E_a в другое энергетическое состояние E_e , причем $E_e > E_a$.

Поскольку эти процессы протекают в атомных или, соответственно, молекулярных размерностях, то для них имеют силу законы квантовой теории, согласно которым молекула может принимать не любые, а лишь совершенно определенные внутренние энергетические состояния.

Для возбуждения из состояния A в состояние B требуется дискретная энергия, то есть поглощается только излучение, у которого лучистая энергия E равна разности энергий ΔE между состоянием возбуждения B и основным (невозбужденным) состоянием A :

$$\Delta E = E_b - E_a,$$

в то время как излучение другой энергии пропускается. Между увеличением энергии молекулярной системы и частотой ν или, соответственно, длиной волны λ поглощенного света справедливо отношение:

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda.$$

Главная задача абсорбционной спектроскопии состоит в установлении зависимости между положением и интенсивностью этих мест поглощения и целым рядом свойств исследуемой пробы.

И наоборот: такие «возбужденные», то есть находящиеся на более высоком энергетическом уровне, атом или молекула при излучении света частоты ν могут перейти в состояние с энергией, меньшей на ΔE . Надо различать, следовательно, спектры поглощения и спектры эмиссионного излучения. Измерения эмиссионного излучения возможны благодаря тому, что атомы или молекулы, возбужденные в результате действия высоких температур, электронной бомбардировки либо поглощения излучения, вновь отдают свою избыточную энергию в виде излучения и сами при этом «светятся».

2.3. Атомная и молекулярная спектроскопия

Чтобы понять, какие элементарные процессы могут побудить молекулу к поглощению или испусканию электромагнитного излучения, следует исходить из гораздо более простых отношений у свободных атомов. Для атома возможны только совершенно определенные энергетические уровни, каждый из которых соответствует характеристической конфигурации электронов. Все изменения энергии в пределах одного атома осуществляются через электронные переходы между орбиталями разных энергий. Из-за их ограниченного числа обмен энергией с окружающей средой не может осуществляться непрерывно, но происходит в совершенно определенных ΔE -модулях, которые равны разности энергий электронных уровней и которым соответствуют строго установленные частоты поглощенного и излученного света. Эти частоты являются до некоторой степени «собственными частотами» атомной системы, взаимодействие которой с электромагнитным излучением можно приблизительно — как это утверждает классическая дисперсионная теория — описать по аналогии с резонансом механических осцилляторов. Так же, например, как начинает колебаться камертон при поглощении энер-

гии, когда частота возбуждающего звука совпадает с его собственной частотой, так и при излучении с собственными частотами атомов происходят квантовые переходы электронов на более высокие энергетические уровни.

Вследствие этого из непрерывного светового спектра атом поглощает лишь те частоты ν_1, ν_2, ν_3 и т.д., которые соответствуют его собственной частоте. Такие же частоты могут излучаться возбужденным атомом при обратных электронных переходах на орбитали с меньшей энергией.

Атомные спектры есть линейчатые спектры.

Их поглощения и эмиссионные излучения находятся в области видимого и ультрафиолетового света, поскольку разности ΔE между внешними электронными оболочками, где происходят соответствующие переходы, как раз эквивалентны этому диапазону частот электромагнитного излучения. У атомов оба перехода, то есть абсорбция и эмиссия, находят применение в спектроскопии. Таким образом, различают атомно-абсорбционную и атомно-эмиссионную спектроскопию.

В силу более сложной структуры у молекул возможны более разнообразные энергетические переходы, чем у атомов. Электронная система молекулы тоже строится из дискретных электронных уровней с разной энергией и в этом смысле весьма похожа на электронную оболочку атома. Поэтому и у молекул имеют место находящиеся вблизи видимой области и основанные на электронных переходах поглощения. Однако здесь речь идет не об отдельных линиях поглощения, а о полосах поглощения, состоящих из множества отдельных линий.

Молекулярные спектры есть полосатые спектры.

Они образуются в результате того, что у молекул, в отличие от атомов, электронный переход является не единственно возможным способом изменения количества энергии. При объединении двух или нескольких атомов в одну молекулу возникает пригодное для атомных колебаний образование, колебательная энергия которого квантована таким же способом, что и энергия электронов.

Но кванты энергии ΔE , определяемые собственными частотами колебаний и необходимые для их возбуждения, все же гораздо слабее количества энергии, требуемого для возбуждения электронов, так что поглощения колебаний происходят не вблизи видимой области, а в обладающей меньшей энергией инфракрасной области спектра электромагнитного излучения.

И наконец, в отличие от атома, молекула способна поглощать энергию также в форме вращательной энергии. Поскольку необходимые для возбуждения вращательных степеней свободы кванты энергии еще меньше, чем кванты колебательной энергии, то поглощения вращательной энергии приходится на еще более дальнюю длинноволновую часть спектра — область дальней ИК- и микроволн, которым соответствуют длины волн в порядке величин миллиметров и сантиметров.

Одни только вращательные переходы можно исследовать изолированно от изменений прочих внутренних энергетических состояний молекулы. Но линейчатый спектр получают лишь в условиях возбуждения сильно разреженных газов. В противном случае свободные вращения молекул так или иначе затрудняются

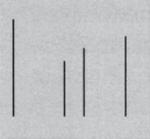
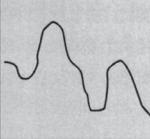
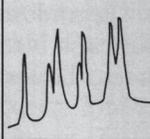
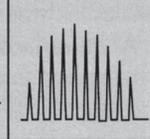
Атомы	Молекулы		
Линейчатый спектр	Полосатый спектр	Полосатый спектр	Линейчатый спектр
			
Электронное возбуждение	Колебание		Вращение
УФ- и видимая области спектра	ИК-область спектра		Микроволны

Рис. 2.2. Схема вращательного, колебательного и электронного спектров молекул и атомов

межмолекулярными столкновениями, и контуры линий в большей или меньшей степени стираются.

Это не касается случаев возбуждения колебаний, поскольку имеющейся здесь энергии всегда достаточно и для возбуждения вращательных степеней свободы, так что каждый колебательный переход сопровождается целым рядом близких друг к другу вращательных переходов. Еще сложнее отношения при возбуждении электронных переходов, которые постоянно сопровождаются самыми разными колебательными и вращательными переходами.

Таким образом, каждый колебательный и, соответственно, электронный переход состоит из последовательности почти прилегающих друг к другу линий, которые у молекул со сложной структурой сливаются в полосы поглощения и обычно уже не поддаются разрешению с помощью обычных спектрометров коммерческого назначения. В случае твердых, жидких или растворенных веществ исследование линейчатой структуры в принципе не возможно из-за межмолекулярных помех. Это является причиной появления упомянутых выше полосатых спектров, возникающих у молекул в видимой и УФ-областях вместо атомных линейчатых спектров (см. рис. 2.2).

Квантовые переходы самого богатого энергией движения (например, возбуждения электронов) определяют положения полос, а сопровождающие их наложения переходов с меньшей энергией (вращение и колебание) — форму полос.

Как и при атомной спектроскопии, в случае молекулярной спектроскопии также существуют разные способы измерения абсорбции (спектроскопия в УФ/видимой и ИК-области) и эмиссии (флуоресцентная спектроскопия).

2.4. Условия возбуждения

Предстоит выяснить вопрос, каким образом молекула может вступать во взаимодействие с электромагнитным излучением и в какой форме регистрируется энергия возбуждения.

Поглощение электромагнитного излучения возможно только у молекул, обладающих перманентным дипольным моментом.
