

КЛАССИФИКАЦИЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Классификация инструментальных методов исследований
2. Спектральные методы исследований
3. Электрохимические методы исследований
4. Хроматография
5. Применение спутникового зондирования для оценки состояния фитоценозов и почв

1. Классификация инструментальных методов исследований

Инструментальные методы анализа основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы. В качестве инструментов применяют различного типа измерительные и аналитические приборы. В инструментальных методах используют физические и физико-химические свойства веществ, которые фиксируются регистрирующей аппаратурой. Многие физико-химические свойства специфичны, что увеличивает селективность анализа.

Инструментальные методы используют как для обнаружения веществ (качественный анализ), так и для количественного определения (в количественном анализе). В отличие от «классических» химических методов анализа, где аналитическим сигналом служит масса вещества или его объем, в инструментальном анализе в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов и др.

Инструментальные методы классифицируют в соответствии со свойствами измеряемых веществ:

- 1) спектральные (оптические) – основаны на измерении оптических свойств веществ и их растворов;
- 2) электрохимические – измеряют электрические параметры растворов веществ;
- 3) резонансные – используют явления резонансного поглощения веществом электрического или магнитного поля;
- 4) радиометрические – измеряют количество веществ по их радиоактивности, или с помощью радиоактивных индикаторов;
- 5) термические – измеряют тепловые эффекты, сопровождающие нагрев, высушивание, титрование и т. д. веществ;
- б) хроматографические методы разделения веществ в комбинации с детекторами разделенных веществ;

- 7) масс-спектральные – основаны на измерении массы ионизированных осколков молекул веществ;
- 8) ультразвуковые – измеряют скорость ультразвука в растворах веществ. Скорость ультразвука пропорциональна концентрации раствора.

2. Спектральные методы исследований

Оптические (спектроскопические) методы основаны на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. По значению используемых длин волн различают следующие разновидности методов оптической спектроскопии:

- ультрафиолетовая (180-400 нм)
- спектроскопия в видимой области (400-700 нм)
- спектроскопия в ближней инфракрасной области (740-2500 нм или $4000-10000 \text{ см}^{-1}$)
- инфракрасная спектроскопия в основной области (2500-20000 нм или 2004000 см^{-1}).

Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением сопровождается различными явлениями: испускание, поглощение, отражение, рассеяние, вращение плоскости поляризации излучения.

Методы, основанные на поглощении (абсорбции) веществом электромагнитного излучения (спектрофотометрия, фотометрия, атомно-абсорбционный метод).

Спектрофотометрия. Источником света являются лампы накаливания с непрерывным излучением. Приборы: одно- и двухлучевые. У двухлучевых приборов излучение от источника разделяется на два потока. У однолучевых – поток света проходит через рабочую кювету или кювету сравнения поочередно.

Спектроскопия в ближней ИК-области. ИК-спектры обусловлены колебательными движениями атомов в молекулах и их переходами из одного колебательного состояния в другое. Отражательная ИК-спектроскопия позволяет определять влажность, золу, жир, белок, крахмал, клетчатку. Одним из ярких представителей отечественного лабораторного оборудования такого поколения является Инфралюм ФТ-10 – прибор Санкт-Петербургского объединения «Люмэкс».

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) - один из современных спектроскопических методов исследования вещества с целью получения его элементного состава, то есть его элементный анализ. С его помощью могут анализироваться различные элементы: от бериллия (Be) до урана (U). Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём

воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением. При облучении атом переходит в возбуждённое состояние, сопровождающееся переходом электронов на более высокие квантовые уровни. В возбуждённом состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние).

В качестве источника излучения могут использоваться как рентгеновские трубки, так и изотопы каких-либо элементов. Поскольку каждая страна имеет свои требования к ввозу и вывозу излучающих изотопов, в производстве рентгенофлуоресцентной техники в последнее время стараются использовать, как правило, рентгеновскую трубку. Трубки могут быть как с родиевым так и с медным, молибденовым, серебряным или другим анодом. Для разных групп элементов используются различные значения силы тока и напряжения на трубке. Для исследования лёгких элементов вполне достаточно установить напряжение 10 кВ, для средних 20-30 кВ, для тяжелых — 40-50 кВ. Кроме того, при исследовании лёгких элементов большое влияние на спектр оказывает атмосфера, поэтому камеру с образцом либо вакуумируют, либо заполняют гелием. После возбуждения спектр регистрируется на специальном детекторе. Чем лучше спектральное разрешение детектора, тем точнее он сможет отделять друг от друга фотоны от разных элементов, что в свою очередь скажется и на точности самого прибора. После попадания на детектор фотоэлектрон преобразовывается в импульс напряжения, который в свою очередь подсчитывается счётной электроникой и наконец передается на компьютер. По пикам полученного спектра можно качественно определить, какие элементы присутствуют в образце. Для получения точного количественного содержания необходимо обработать полученный спектр с помощью специальной программы калибровки (количественной градуировки прибора). Калибровочная программа должна быть предварительно создана с использованием стандартных образцов, чей элементный состав точно известен. Упрощённо, при количественном анализе спектр неизвестного вещества сравнивается со спектрами полученными при облучении стандартных образцов, таким образом получается информация о количественном составе вещества.

Атомно-абсорбционный. Метод основан на явлении поглощения (абсорбции) резонансного излучения определяемого элемента атомным паром исследуемого вещества. Источники излучения: лампы с полым катодом из определяемого металла или его сплава (фактором точности определения является стабильность излучения лампы); безэлектродные лампы в виде баллона или шарика с соответствующим металлом и инертным газом, поддерживающим разряд в лампе. Приборы ААС Предел обнаружения многих эле-

ментов очень высокий (0,1-0,01 мкг/см³) и производительный, применим для массовых анализов. Используются стандартные образцы (ГСО), из которых готовят растворы с гарантированной концентрацией – 1000 мкг/см³. Возможно приготовление ст. растворов из окислов или солей металлов (Zn. Mn. Cu. Pb. Cd. Ni. Co. Fe. Cr).

Эмиссионные методы: способность вещества испускать электромагнитные волны под действием дополнительной энергии (источника возбуждения): фотометрия пламени, эмиссионный спектральный анализ, атомнофлуоресцентный, люминисцентный, индуктивно-связанной плазмой (ИСП).

Атомно-эмиссионная спектроскопия (спектрометрия), АЭС или атомноэмиссионный спектральный анализ — совокупность методов элементного анализа, основанных на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. Обычно эмиссионные спектры регистрируют в наиболее удобной оптической области длин волн от ~200 до ~1000 нм. АЭС — способ определения элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемым в источниках света. В качестве источников света для атомно-эмиссионного анализа используют пламя горелки или различные виды плазмы, включая плазму электрической искры или дуги, плазму лазерной искры, индуктивно-связанную плазму, тлеющий разряд и др. АЭС — самый распространённый экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения элементов примесей в газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и в высокочистых. Он широко применяется в различных областях науки и техники для контроля промышленного производства, поисках и переработке полезных ископаемых, в биологических, медицинских и экологических исследованиях и т.д. Важным достоинством АЭС по сравнению с другими оптическими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими методами анализа, являются возможности бесконтактного, экспрессного, одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы.

Нейтронно-активационный анализ (НАА) является чувствительным многоэлементным аналитическим методом для качественного и количественного анализа практически всех элементов. НАА существенно отличается от других спектроскопических методов анализа в том, что он основан не на электронных переходах, а на ядерных переходах. Для проведения анализа НАА образец помещается в подходящий объект облучения и бомбардируется нейтронами. НАА может обнаружить до 74 элементов в зависимости от

экспериментальной процедуры. Минимальные пределы обнаружения от 0,1 до 1×10^6 нг г⁻¹ в зависимости от элемента. Более тяжелые элементы имеют большее ядро, поэтому они имеют большую площадь сечения захвата нейтрона и, скорее всего, будут активированы. Некоторые ядра могут захватывать нейтроны и остаются относительно стабильным, не подвергаясь трансмутации или распаду в течение многих месяцев или даже лет. Другие ядра мгновенно распадаются, и образуются только стабильные изотопы. НАА может выполнять неразрушающий анализ твёрдых тел, жидкостей, суспензий, растворов и газов при отсутствии или минимальной подготовки. В связи с проникающим характером нейтронов и гамма-лучей, результирующая технология обеспечивает точный анализ объёма. Различные радиоизотопы имеют различные периоды полураспада, что может отложить подсчёт до устранения помех. До введения АЭС и гамма-излучения, НАА был стандартным аналитическим методом для выполнения многоэлементного анализа с минимальными пределами обнаружения в субпромилльном диапазоне. Точность НАА находится в районе 5%, а относительная точность часто лучше, чем 0,1%. Существует два недостатка использования НАА: техника остаётся радиоактивной в течение многих лет после первоначального анализа, это требует обработки и утилизации радиоактивного материала; сокращается ряд подходящих для активации ядерных реакторов, что связано со снижением популярности этого метода и с возрастающей ценой на реакторы.

Метод сухого сжигания в высокотемпературной печи. Этот метод используют для определения органического и неорганического углерода, азота и серы в почвах. Метод основан на сожжении пробы в токе кислорода и избирательной регистрации выделившихся окислов (углерода, азота и др.). Динамический анализатор углерода основан на сожжении пробы в токе кислорода при программированном изменении температуры до 1000-1100°C и регистрации выделяющегося CO₂. Анализатор азота в почве основан на модифицированном методе Люма, сожжение пробы производится в присутствии окислителя – окиси меди- при температуре 1000°C в высокочастотной индукционной печи. Окислы азота восстанавливаются до N₂, другие газы, мешающие определению N₂, поглощаются, и количество N₂ измеряется детектором по теплопроводности в токе газа-носителя - гелия. Анализатор серы в почве использует сожжение пробы почвы (1-2 г) в токе кислорода при температуре 1300-1400°C и измерении количества выделившегося SO₂ инфракрасным детектором. Никаких реактивов при анализе почв на содержание С, N, S на данных приборах не требуется. Почвы готовятся по стандарту, анализ их производится в сухом виде.

Рефрактометрический метод анализа основан на изменении величины показателя преломления света при переходе из одной прозрачной среды в другую.

Поляриметрический – способность оптически активных веществ вращать плоскость поляризации поляризованного луча света.

3. Электрохимические методы исследований

Электрохимические методы исследований основаны на использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Аналитическими сигналами, функционально связанными с составом и концентрацией раствора, могут служить любые электрические параметры, поддающиеся измерению: электродный потенциал, сила тока, сопротивление и др.

Различают прямые и косвенные электрохимические методы. В прямых методах используют функциональную зависимость силы тока (потенциала и т.д.) от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах силу тока (потенциал и т.д.) измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим титрантом, т.е. используют функциональную зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

К основным электрохимическим методам относятся кондуктометрический, кулонометрический, вольтамперометрический, потенциометрический.

Кондуктометрический метод анализа основан на определении содержания вещества в пробе по величине ее электрической проводимости. Кондуктометрия – это способность проводить электрический ток, что является одним из важнейших физико-химических свойств водных растворов электролитов. Электропроводность растворов зависит от концентрации и природы присутствующих заряженных частиц (простых и сложных ионов, коллоидных частиц). Поэтому измерение электропроводности может быть использовано для количественного определения химического состава раствора.

Кулонометрический метод основан на определении количества вещества, выделяющегося на электроде в процессе электрохимической реакции. Кулонометрический метод анализа проводится с использованием кулонометра, и основан на законе Фарадея, согласно которому масса электро-химически превращенного вещества прямо пропорциональна количеству электричества Q , пропущенного через анализируемую пробу. Кулонометрия – единственный физико-химический метод анализа, в котором не требуются

стандартные образцы.

Вольтамперометрический метод анализа основан на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения. Графическое изображение этой зависимости называют вольтамперограммой. Анализ вольтамперограммы дает информацию о качественном и количественном составах анализируемого раствора.

Потенциометрический метод анализа основан на измерении величины электродного потенциала в зависимости от физических или физико-химических процессов.

4. Хроматография

Хроматография (от греч. *chroma* – цвет, краска) основана на распределении компонентов смеси между двумя фазами – неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную фазу. Принципиальным отличием хроматографических методов от других физико-химических методов анализа является возможность разделения близких по свойствам веществ. После разделения компоненты анализируемой смеси можно идентифицировать (установить природу) и количественно определять (массу, концентрацию) любыми химическими, физическими и физико-химическими методами. Отличительная особенность хроматографических методов – их универсальность, т.е. возможность использования для разделения и определения твердых, жидких и газообразных неорганических и органических соединений в широком интервале концентраций.

Сущность всех методов хроматографии состоит в том, что разделяемые вещества перемещаются через слой неподвижного сорбента (неподвижной фазы) вместе с подвижной фазой (жидкой или газообразной) с разной скоростью благодаря их различной сорбционной способности. В процессе хроматографирования много раз повторяются процессы сорбции и десорбции компонентов в новых слоях сорбента, что обеспечивает высокую эффективность разделения. Любой сорбционный процесс характеризуется константой распределения (K_p), которая представляет собой отношение равновесной концентрации вещества в неподвижной фазе (c_1) к его концентрации в подвижной фазе (c_2). Константа распределения зависит от природы определяемого вещества, природы подвижной и неподвижной фаз, температуры, рН, концентрации, ионной силы раствора (в случае жидкостной хроматографии).

В зависимости от природы взаимодействия, обуславливающего распределение компонентов между подвижной (элюентом) и неподвижной

фазой, различают следующие основные виды хроматографии – адсорбционную, распределительную, ионообменную, эксклюзионную (молекулярно-ситовую) и осадочную.

Адсорбционная хроматография основана на различии сорбционной способности разделяемых веществ адсорбентом (твердое тело с развитой поверхностью); распределительная хроматография – на разной растворимости компонентов смеси в неподвижной фазе (высококипящая жидкость, нанесенная на твердый макропористый носитель) и элюенте; ионообменная хроматография – на различии констант ионообменного равновесия между неподвижной фазой (ионитом) и компонентами разделяемой смеси; эксклюзионная (молекулярно-ситовая) хроматография – на разной проницаемости молекул компонентов в неподвижную фазу (высокопористый неионогенный гель). Осадочная хроматография основана на различной способности разделяемых компонентов выпадать в осадок на твердой неподвижной фазе.

В соответствии с **агрегатным состоянием элюента** различают газовую ГХ (GC) и жидкостную ВЭЖХ (HPLC) хроматографии.

Газовая хроматография ГХ (GC) применяется для разделения газов, определения примесей вредных веществ в воздухе, воде, почве. Жидкостная хроматография ВЭЖХ (HPLC) используется для анализа, разделения и очистки белков, гормонов и других биологически важных соединений. Использование высокочувствительных детекторов позволяет работать с очень малыми количествами веществ ($10^{-11-10^{-9}}$ г), что исключительно важно в биологических исследованиях.

В зависимости от **агрегатного состояния неподвижной фазы** газовая хроматография ГХ (GC) бывает газо-адсорбционной (неподвижная фаза – твердый адсорбент) и газо-жидкостной (неподвижная фаза – жидкость), а жидкостная хроматография – жидкостно-адсорбционной (или твердо-жидкостной) и жидкостно-жидкостной.

Также различают колоночную и плоскостную хроматографию. В колоночной хроматографии сорбентом заполняют специальные трубки – колонки, а подвижная фаза движется внутри колонки благодаря перепаду давления. Разновидность колоночной хроматографии – капиллярная, когда тонкий слой сорбента наносится на внутренние стенки капиллярной трубки. Плоскостная (планарная) хроматография подразделяется на тонкослойную и бумажную хроматографию. В тонкослойной хроматографии тонкий слой гранулированного сорбента, или пористая пленка, наносится на стеклянную или металлическую пластинки. В случае бумажной хроматографии используют специальную хроматографическую бумагу. Тонкослойная (ТСХ) и бумажная

хроматография используются для анализа жиров, углеводов, белков и других природных веществ и неорганических соединений.

5. Применение спутникового зондирования для оценки состояния фитоценозов и почв.

Материалы дистанционного зондирования получают в результате неконтактной съемки с летательных воздушных и космических аппаратов. Получаемые документы очень разнообразны по масштабу, разрешению, геометрическим, спектральным и иным свойствам. Все зависит от вида и высоты съемки, применяемой аппаратуры, а также от природных особенностей местности, атмосферных условий и т.п. Главные качества дистанционных изображений, особенно полезные для составления карт, - это их высокая детальность, одновременный охват обширных пространств, возможность получения повторных снимков. Съемки ведут в различных зонах спектра: видимой, ближней инфракрасной, тепловой инфракрасной, радиоволновой и ультрафиолетовой. При этом снимки могут быть черно-белыми зональными и панхроматическими, цветными, цветными спектральнозональными и даже - для лучшей различимости некоторых объектов - ложноцветными, т.е. выполненными в условных цветах. Главные достоинства аэроснимков, космических снимков и цифровых данных, получаемых в ходе дистанционного зондирования, - их большая обзорность и одномоментность. Они покрывают обширные территории в один момент времени и в одинаковых физических условиях. Спутниковое зондирование применяют для слежения за созревaniem сельскохозяйственных посевов и прогноза урожая, наблюдения за становлением и сходом снежного покрова на обширных пространствах и тому подобными ситуациями.

Аэрокосмический мониторинг подразделяется на авиационный и космический. Авиационный мониторинг осуществляют с самолетов, вертолетов и других летательных аппаратов (включая парящие воздушные шары и т. п.), не поднимающихся на космические высоты (в основном из пределов тропосферы). Космический мониторинг - мониторинг с помощью космических средств наблюдения. Авиационный мониторинг ориентирован на региональные или локальные явления. Например, он широко используется выявлении площадей, пораженных пожарами, промышленными загрязнениями, вредителями. Космический мониторинг позволяет составить представление об отдельных изменениях в биосфере, которые при других методах не выявляются.

В последние годы активно развивается дистанционный мониторинг засоренности полей. Возможности аэрофотосъемки для определения засоренности полей начали изучаться за рубежом во второй половине 1990-х го-

дов. Тогда же было установлено, что съемка в инфракрасной и красной областях спектра позволяет получить информацию для составления карты распространения сорняков на поле. Зеленые растения в процессе фотосинтеза поглощают основную часть видимого светового спектра и отражают волны ближнего инфракрасного. Таким образом рассчитывается индекс NDVI (**Нормализованный Относительный Индекс Растительности**) – разница значений красного и ближнего инфракрасного спектра, разделенная на их сумму. Исследования, проводимые в Институте биофизики СО РАН, показали, что по космическим снимкам, полученным со сканера Modis/Terra, в период созревания зерновых культур с помощью индекса NDVI можно легко выявить поля, сильно засоренные осотом полевым. Они имеют коричнево-зеленый оттенок, поскольку данный вид формирует большой объем фитомассы и продолжает активную вегетацию в указанный период.

В Канаде в дистанционном картировании засоренности полей изучали использование мультиспектральных камер, установленных на самолетной платформе. Выделение сорняков на снимках поля в данном случае основано на различной отражательной способности их листовой поверхности при различных длинах волн по сравнению с выращиваемой культурой и почвой, что позволило ученым определить наиболее полезные спектральные полосы для дистанционного картирования распределения сорняков при обработке полей с кукурузой и соей.