

В.С. Солдаткин

**ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ
ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ, ВЕЩЕСТВ,
МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ**

Томск 2018

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
**«Томский государственный университет систем управления и
радиоэлектроники»
(ТУСУР)**

**Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга
(РЭТЭМ)**

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий каф. РЭТЭМ

_____ В.И. Туев

« ____ » _____ 2018 г.

**ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ,
ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ**

Учебное пособие для аспирантов

Разработал:

Доцент каф. РЭТЭМ

_____ В.С. Солдаткин

Томск 2018

Солдаткин В.С. Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий: Учебное пособие. – Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2018. – 60 с.

Настоящее учебное пособие предназначено для аспирантов и содержит необходимую информацию и курс лекций для изучения дисциплины «Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий». В результате освоения дисциплины аспирант должен знать:

– Приборы и методы контроля природной среды: приборы и методы контроля атмосферного воздуха; приборы и методы контроля поверхностных и подземных вод; приборы и методы контроля земли, недр и почвы.

– Приборы и методы контроля веществ: измеряется рН-метром; вискозиметр; гравиметрия; нефелометрический и турбидиметрический анализ; титриметрия; спектрофотометрия; флуориметрия; атомно-абсорбционная спектрометрия; атомно-эмиссионная спектрометрия; инверсионная вольтамперометрия; хроматография; фотометрия; потенциометрия.

– Физические методы неразрушающего контроля: магнитный неразрушающий контроль; Электрический неразрушающий контроль; вихретоковый неразрушающий контроль; радиоволновый неразрушающий контроль; тепловой неразрушающий контроль; оптический неразрушающий контроль; радиационный неразрушающий контроль; акустический неразрушающий контроль; неразрушающий контроль, основанный на физическом явлении проникающими веществами.

СОДЕРЖАНИЕ

Основные понятия и определения	4
Глава 1. Приборы и методы контроля природной среды	6
§ 1. Приборы и методы контроля атмосферного воздуха	6
§ 2. Приборы и методы контроля поверхностных и подземных вод	13
§ 3. Приборы и методы контроля земли, недр и почвы	16
Глава 2. Приборы и методы контроля веществ	19
§ 1. Измеряется рН-метром	19
§ 2. Вискозиметр	20
§ 3. Гравиметрия	22
§ 4. Нефелометрический и турбидиметрический анализ	23
§ 5. Титриметрия	24
§ 6. Спектрофотометрия	25
§ 7. Флуориметрия	27
§ 8. Атомно-абсорбционная спектрометрия	29
§ 9. Атомно-эмиссионная спектрометрия	31
§ 10. Инверсионная вольтамперометрия	33
§ 11. Хроматография	34
§ 12. Фотометрия	35
§ 13. Потенциометрия	36
Глава 3. Физические методы неразрушающего контроля	38
§ 1. Магнитный неразрушающий контроль	38
§ 2. Электрический неразрушающий контроль	38
§ 3. Вихретоковый неразрушающий контроль	42
§ 4. Радиоволновый неразрушающий контроль	42
§ 5. Тепловой неразрушающий контроль	45
§ 6. Оптический неразрушающий контроль	46
§ 7. Радиационный неразрушающий контроль	47
§ 8. Акустический неразрушающий контроль	51
§ 9. Неразрушающий контроль, основанный на физическом явлении проникающими веществами	51
Список литературы	58

Основные понятия и определения

В соответствии с Федеральным Законом «Об обеспечении единства измерений» от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ (с изменениями на 13 июля 2015 года):

Единство измерений – состояние измерений, при котором их результаты выражены в допущенных к применению в Российской Федерации единицах величин, а показатели точности измерений не выходят за установленные границы.

Средство измерений – техническое средство, предназначенное для измерений.

Стандартный образец – образец вещества (материала) с установленными по результатам испытаний значениями одной и более величин, характеризующих состав или свойство этого вещества (материала).

Эталон единицы величины – техническое средство, предназначенное для воспроизведения, хранения и передачи единицы величины.

В соответствии с РМГ 29-2013 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения:

Величина – свойство материального объекта или явления, общее в качественном отношении для многих объектов или явлений, но в количественном отношении индивидуальное для каждого из них.

Измерение – процесс экспериментального получения одного или более значений величины, которые могут быть обоснованно приписаны величине.

Значение величины – выражение размера величины в виде некоторого числа принятых единиц, или чисел, баллов по соответствующей шкале измерений.

Метрологическая прослеживаемость – это свойство результата измерений, в соответствии с которым результат может быть соотнесен с основой для сравнения через документированную непрерывную цепь калибровок (до международной системы СИ), каждая из которых, вносит вклад в неопределенность измерений.

Метрологическая совместимость – Свойство множества результатов измерений для определенной измеряемой величины, при котором абсолютное значение разности любой пары измеренных значений величины, полученное из двух различных результатов измерений, меньше, чем некоторое выбранное кратное стандартной неопределенности измерений этой разности.

В соответствии с ГОСТ 16504-81 Система государственных испытаний продукции. Испытания и контроль качества продукции. Основные термины и определения (с Изменением N 1):

Шкала измерений – отображение множества различных проявлений количественного или качественного свойства на принятое по соглашению упорядоченное множество чисел или другую систему логически связанных знаков (обозначений).

Средство контроля – техническое устройство, вещество и (или) материал для проведения контроля

Испытательное оборудование – средство испытаний, представляющее собой техническое устройство для воспроизведения условий испытаний.

В соответствии с ГОСТ Р 8.820-2013 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Метрологическое обеспечение. Основные положения:

Полнота измерительной информации – свойство измерительной информации, определяющее её достаточность для понимания состояния наблюдаемого объекта или явления и принятия необходимого управляющего решения.

Достоверность измерительной информации – свойство измерительной информации - быть правильно воспринятой и однозначно интерпретированной для принятия управляющих решений.

Своевременность измерительной информации – свойство измерительной информации, которое состоит в том, что она поступает в момент, обеспечивающий время, необходимое для принятия и реализации управляющего решения.

Актуальность измерительной информации – свойство измерительной информации, определяющее её важность, значительность в момент принятия управляющего решения.

В соответствии с ГОСТ Р 8.568-2017 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Аттестация испытательного оборудования. Основные положения:

Аттестация испытательного оборудования – определение нормированных точностных характеристик испытательного оборудования, их соответствия требованиям нормативных документов и установление пригодности этого оборудования к эксплуатации.

В соответствии с ГОСТ Р 53697-2009. Контроль неразрушающий. Основные термины и определения:

Приемлемый уровень качества – максимальный процент брака или максимальное количество бракованных единиц продукции на сотню единиц продукции, которое при выборочном контроле может считаться удовлетворительным в данном технологическом процессе.

Критерий допуска – критерий, на основании которого устанавливается пригодность образца продукции.

Границы допуска – набор заданных параметров, устанавливающих границы годности или браковки.

Настройка прибора; юстировка прибора – Приведение прибора в состояние, необходимое для выполнения неразрушающего контроля, его наладка, регулировка, в частности путем сравнения его показаний со значением параметра, воспроизводимого контрольным образцом.

Несплошность – нарушение сплошности или когезии, выраженное в виде естественных или искусственных разрывов физической структуры материала.

Чувствительность – способность метода неразрушающего контроля к обнаружению несплошностей.

Порог чувствительности – наименьшая регистрируемая несплошность.

Дефект – дефектность или несплошность, которая может быть обнаружена методами неразрушающего контроля и которая необязательно является недопустимой.

Показание – представление сигнала от несплошности, применяемое в данном методе неразрушающего контроля.

Неразрушающий контроль – область науки и техники, охватывающая исследования физических принципов, разработку, совершенствование и применение методов, средств и технологий технического контроля объектов, не разрушающего и не ухудшающего их пригодность к эксплуатации.

Контрольный образец – образец из материала определенного состава с заданными геометрической формой и размерами, используемый для настройки и оценки параметров аппаратуры и дефектоскопических материалов, а также в качестве индикаторов их работоспособности.

Разрешающая способность – способность достоверно, уверенно различать близко расположенные несплошности.

Анализ результатов контроля – систематическое изучение данных при проведении неразрушающего контроля за какой-то период времени для установления наличия или отсутствия дефектов, прогнозирования появления дефектов, определения необходимости корректировки технологии изготовления или эксплуатации проверяемых технических объектов, оптимизации контролируемых параметров или изменения стратегии неразрушающего контроля в целях эффективного воздействия на качество продукции на всех стадиях ее жизненного цикла.

Глава 1. ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

В соответствии с Федеральным законом от 10.01.2002 № 7-ФЗ (ред. от 31.12.2017) «Об охране окружающей среды» к нормативам качества окружающей среды относятся:

– нормативы, установленные в соответствии с химическими показателями состояния окружающей среды, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций химических веществ, включая радиоактивные вещества;

– нормативы, установленные в соответствии с физическими показателями состояния окружающей среды, в том числе с показателями уровней радиоактивности и тепла;

– нормативы, установленные в соответствии с биологическими показателями состояния окружающей среды, в том числе видов и групп растений, животных и других организмов, используемых как индикаторы качества окружающей среды, а также нормативы предельно допустимых концентраций микроорганизмов;

– иные нормативы качества окружающей среды.

К компонентам окружающей природной среды относятся: земля, недра, почвы, поверхностные и подземные воды, атмосферный воздух, растительный, животный мир и иные организмы, а также озоновый слой атмосферы и околоземное космическое пространство, обеспечивающие в совокупности благоприятные условия для существования жизни на Земле.

§ 1. Приборы и методы контроля атмосферного воздуха

Наиболее распространенные и опасные загрязнители выделены [1] в восемь категорий загрязнителей:

- аэрозольные частицы вещества;
- углеводороды и другие летучие органические соединения;
- угарный газ;
- оксиды азота;
- оксиды серы (в основном диоксид);
- свинец и другие тяжёлые металлы;
- озон и другие фотохимические окислители;
- кислоты в основном серная и азотная.

Аэрозольные частицы классифицируют по агрегатному состоянию, дисперсной фазы, по дисперсности и по происхождению.

По агрегатному состоянию аэрозоли делят на туманы – системы с жидкой дисперсной фазой и дымы – системы с твердыми частицами. К дымам следует отнести по этой классификации и пыли – системы с твердыми, но более крупными частицами. Смог это дым с туманом.

По дисперсности аэрозоли с твердой дисперсной фазой разделяют на дымы с частицами от 10^{-7} до 10^{-3} см и на пыли, размер частиц которых обычно больше 10^{-3} см. Туманы, как правило, имеют довольно крупные капельки размером от 10^{-5} до 10^{-3} см.

По происхождению системы с газовой дисперсионной средой разделяют, как и все дисперсные системы, на диспергационные и конденсационные аэрозоли. Диспергационные аэрозоли, образующиеся при измельчении твердых тел или распылении жидкостей, как и лиозоли, полученные путем диспергирования, имеют довольно крупные частицы и, как правило, полидисперсны. Аэрозоли, полученные методом конденсации из пересыщенных паров или в результате химических реакций, наоборот, обычно являются высокодисперсными системами с более однородными по размеру частицами.

Приборы и методы контроля аэрозольных частиц

Для контроля содержания аэрозольных частиц в воздухе используются следующие методы:

- гравиметрический (весовой) метод;
- оптический метод;
- метод определения распределения частиц по размерам и счетной концентрации частиц с применением систем анализа дифференциальной электрической подвижности.

Гравиметрический метод анализа основан на точном измерении массы вещества, выделенного в виде соединения известного состава или в элементарном виде. Метод базируется на законе сохранения массы вещества в химических реакциях. Для определения веществ методом гравиметрии используют осаждение или отгонку. При отгонке определяемое вещество отгоняют в виде летучего соединения. При анализе вещества по методу осаждения определяемый компонент выделяют в осадок, который затем отфильтровывают, промывают, высушивают, иногда прокаливают до постоянной массы и взвешивают на аналитических весах. Количество осадка обычно эквивалентно количеству вещества, вступившего в реакцию, поэтому по количеству осадка можно рассчитать количество исходного вещества. Для проведения анализа аэрозольных частиц гравиметрическим методом используется электроаспиратор.

Оптический метод анализа содержания аэрозольных частиц

Работа лазерных анализаторов размеров частиц основана на принципах динамического рассеяния света и лазерной дифракции. Лазерные анализаторы размера частиц и предназначены для измерения средних размеров и распределений по размерам частиц в диапазоне от 0,6 нм до 300 мкм [2].

Метод определения распределения частиц по размерам и счетной концентрации частиц с применением систем анализа дифференциальной электрической подвижности

Аэрозоль отбирают в воздухе рабочей зоны. Частицы диаметром более 1 мкм будут оседать, а частицы размером менее 1 мкм будут попадать в систему анализа дифференциальной электрической подвижности. После зарядки частицы аэрозоля разделяются в электрическом поле с помощью классификатора дифференциальной электрической подвижности частиц в соответствии с их электрической подвижностью

Класс опасности азота оксидов – 3 [3].

Углеводороды и другие летучие органические соединения (ЛОС)

Углеводороды различных классов загрязняют воздух рабочей зоны химическими и нефтехимическими предприятий. Из этих загрязнений главную опасность представляют ароматические углеводороды многие из которых обладают выраженной канцерогенной активностью. Для определения углеводородов в воздухе производственных помещений предприятий нефтепредприятий существуют семь различных методов.

Определение содержания предельных углеводородов $C_1 - C_{10}$ (суммарно), непредельных углеводородов $C_2 - C_5$ (суммарно) и ароматических углеводородов (бензола, толуола, этилбензола, ксилолов, стирола) основано на газохроматографическом разделении компонентов пробы на насадочной колонке, заполненной 10 % нитрилотрипропионитрила на цветохроме ЗК, с последующей их регистрацией пламенно-ионизационным детектором. Предельные углеводороды регистрируются суммарно после улавливания на фильтр непредельных и ароматических углеводородов. Индивидуальные ароматические углеводороды регистрируются отдельно. Содержание непредельных углеводородов вычисляется по разности выходного сигнала, полученного до и после применения фильтрующего патрона.

Класс опасности азота оксидов – 3 [4].

Во внутренней среде замкнутых помещений присутствует множество органических соединений. В зависимости от их летучести они находятся в газовой фазе или в ассоциированном состоянии со взвешенными твердыми частицами или осевшей пылью.

В воздухе замкнутых помещений присутствует несколько сотен ЛОС, выделяемых различными источниками. Эти источники могут находиться в помещении постоянно или

периодически. Наиболее значимыми постоянными источниками ЛОС являются все виды строительных материалов, мебель и обивка. К периодическим источникам ЛОС относятся товары бытовой химии и материалы для ремонта помещения, а также находящиеся в помещении люди и их деятельность, например курение и занятия на досуге. Атмосферный воздух также следует рассматривать как источник ЛОС, хотя его вклад в загрязнение воздуха замкнутых помещений обычно менее существенен.

Вышеупомянутые источники различных типов выделяют в воздух замкнутых помещений разнообразные ЛОС. Для них также характерны различные распределения по количеству выделенных индивидуальных ЛОС. Целью большинства анализов воздуха замкнутых помещений является получение максимально представительной информации о степени загрязненности воздуха с учетом характеристик выделений, поэтому важно разработать правильную методологию измерений. Кроме того, необходимо учитывать, что содержания ЛОС в воздухе замкнутых помещений различны и изменяются со временем.

Сложно сформировать исчерпывающий перечень ЛОС, выделяемых определенными источниками, из-за постоянного изменения технологий производства и, как результат, изменения состава смеси выделяемых ЛОС.

Методы определения ЛОС в воздухе замкнутых помещений могут быть разделены на методы краткосрочных и долгосрочных измерений исходя из того, что рассматривается определение содержания индивидуальных ЛОС. Основные положения методов отбора и анализа проб на содержание ЛОС приведены в ИСО 16017-1 и ИСО 16017-2. При проведении активного отбора проб на содержание ЛОС в воздухе замкнутых помещений следует применять ИСО 16000-6. Под краткосрочными измерениями обычно понимают измерения с продолжительностью отбора проб от менее чем одного часа до нескольких часов в зависимости от цели измерений. ЛОС улавливаются сорбентом при пропускании воздуха с помощью насосов (активный отбор проб) через средство отбора проб. Расход при отборе проб и конечный объем пробы следует выбирать с учетом объема проскока отдельных ЛОС (см. ИСО 16017-1). Несмотря на то, что долгосрочные измерения можно проводить, реализуя метод активного отбора проб при низком расходе воздуха, для данного применения рекомендуется использовать диффузионные пробоотборники. Принцип действия диффузионных пробоотборников (пассивный отбор проб) преимущественно основан на законах диффузии, и полученный с их помощью результат представляет собой суммарное значение содержания, усредненное за выбранный период отбора (обычно от нескольких дней до нескольких недель). В данном методе кратковременные пиковые содержания вносят вклад в усредненное значение долгосрочного измерения (см. ИСО 16017-2).

Класс опасности азота оксидов – 4 [5].

Угарный газ

Оксид углерода (угарный газ, окись углерода, монооксид углерода, CO) - бесцветный, безвкусный, токсичный, ядовитый газ (при нормальных условиях) без вкуса и запаха. Угарный газ CO является побочным продуктом горения. Угарный газ CO образуется при неполном сгорании топлива из-за нехватки кислорода. Предельно допустимая концентрация (ПДК) содержания оксида углерода (CO) в воздухе рабочей зоны – 20 мг/м^3 . Перечень приборов, контролирующих содержание оксида углерода (CO) достаточно широк.

В последние годы приобретение детекторов увеличилось во много раз. В основном используют детекторы CO таких типов:

- полупроводниковые на основе окислов металлов;
- биометрические;
- электрохимические.

В первом случае газ обнаруживается с помощью реакций диоксида олова SnO_2 или диоксида рутения RuO_2 . Они должны быть нагреты до $250 \text{ }^\circ\text{C}$. В нагретом состоянии

атомы кислорода связаны в SnO_2 . При воздействии на полупроводник смеси монооксида углерода CO с атомами кислорода высвобождаются его электроны, что приводит к увеличению протекающего через него тока. Сигнал тревоги возникает после достижения определенного уровня тока. Раздельные электрические цепи для нагревателя и чувствительного элемента определяют наличие 4-х контактов у полупроводниковых сенсоров CO .

При биометрическом способе обнаружения CO инфракрасный свет проходит через мембрану, снижается и формирует сигнал опасности. Немного подвергаются ложным тревогам за счет дополнительных примесей в атмосфере.

Электрохимические сенсоры практически doskonaльные для обнаружения. Они измеряют концентрацию углерода в ppm (1/1000000 части). Усиление реакции между CO и кислородом в воздухе происходит с помощью платина-кислотного элемента. Электронная схема контролирует величину тока и вычисляет концентрацию угарного газа. Электрохимический сенсор CO , в отличие от первого типа, не требует нагрева чувствительного элемента и имеет малый ток потребления.

Класс опасности азота оксидов – 4 [6]

Оксиды азота

Оксид азота - кровяной яд, переводит оксигемоглобин в метгемоглобин.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) оксида азота в воздухе рабочей зоны установлена, как максимальная предельно-допустимая концентрация (ПДК) азота оксидов (в пересчете на диоксид азота) в воздухе рабочей зоны, которая составляет $5,0 \text{ мг/м}^3$.

Класс опасности азота оксидов – 3.

Содержание оксида и диоксида азота определяют фотометрическим методом путем измерения оптической плотности азокрасителя красно-розового цвета, полученного в результате следующих реакций:

– окисление оксида азота II (NO) до диоксида азота IV (NO_2) в момент отбора пробы;

– взаимодействие диоксида азота IV (NO_2) с йодидом калия с образованием азотистоокислого калия (KNO_2);

– взаимодействие азотистоокислого калия с реактивом Грисса-Илосвая.

Измерение проводят на фотоэлектроколориметре при длине волны 540 нм, используя зеленый светофильтр. Отбор проб проводят с концентрированием оксидов азота в поглотительные приборы Петри, заполненные 8% раствором йодида калия. Нижний предел измерения содержания диоксида азота в фотометрируемом объеме – 0,5 мкг. Нижний предел измерения массовой концентрации диоксида азота в воздухе – $1,0 \text{ мг/м}^3$ (при отборе $0,5 \text{ дм}^3$ воздуха). Определению не мешают оксиды азота (I) и (III), оксиды серы, сероводород. Озон не мешает определению диоксида азота до концентраций, превышающих концентрации диоксида азота в 2-3 раза. Мешают измерению нитросоединения, легко отщепляющие ион нитрата.

Средства измерений – колориметр фотоэлектрический типа КФК-3 ТУ 3-3.1766-82, Госреестр № 11598-02 [7].

Оксиды серы (в основном диоксид)

Диоксид серы (сернистый газ, сернистый ангидрид, SO_2) – в нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом (запах загорающейся спички). Диоксид серы образуется при сжигании ископаемого топлива на предприятиях топливно-энергетического комплекса и в двигателях внутреннего сгорания, а также на предприятиях нефтехимического комплекса. Диоксид серы пагубно влияет на растения, так как проникает в лист и вступает в реакцию с железом, входящим в состав хлорофилла, вызывает распад хлорофилла и гибель растения. Сернистый газ токсичен. Предельно допустимая концентрация (ПДК) содержания диоксида серы (SO_2) в воздухе рабочей зоны

– 10 мг/м³.

Класс опасности азота оксидов – 3.

Ультрафиолетовый флуоресцентный метод не является абсолютно точным методом измерений. Поэтому газоанализатор необходимо регулярно поверять с помощью градуировочного газа, разбавленного воздухом, в котором содержание O_2 и N_2 приблизительно соответствует их содержанию в атмосферном воздухе, т.е. необходимо использовать соответствующие поверочные газовые смеси и законченную методику поверки, а шкалу газоанализатора необходимо контролировать по нулевому поверочному газу (ПНГ) и поверочной газовой смеси (ПГС). На показания газоанализатора влияют температура окружающей среды и атмосферное давление. По сравнению с другими используемыми в настоящее время методами для этого метода характерно меньшее влияние мешающих химических веществ на результат измерения. Однако на точность определения содержания диоксида серы могут влиять следующие соединения: сероводород, ароматические углеводороды, оксид азота, вода и меркаптаны низкой молекулярной массы. Ультрафиолетовый флуоресцентный метод основан на флуоресцентном излучении света молекулами SO_2 , предварительно возбужденными с помощью ультрафиолетового излучения. На второй стадии реакции возбужденные молекулы SO_2^* возвращаются в прежнее состояние, испуская фотон с энергией $h\nu'$. Интенсивность флуоресцентного излучения пропорциональна числу молекул SO_2 в исследуемом объеме воздуха и, следовательно, пропорциональна молярной концентрации SO_2 . Проба воздуха поступает на вход газоанализатора, где из него удаляются мешающие ароматические углеводороды, которые могут в нем присутствовать. Обычно для этого используют газоочиститель для углеводородов. Затем проба воздуха поступает в реакционную камеру, где ее подвергают воздействию ультрафиолетового излучения с длиной волны в диапазоне от 200 до 220 нм. Флуоресцентное излучение в диапазоне длин волн от 240 до 420 нм фильтруется с помощью оптического фильтра и затем с помощью детектора, например фотоумножителя, преобразуется в электрический сигнал. Выходной сигнал газоанализатора пропорционален числу молекул SO_2 в реакционной камере. Поэтому температура и давление в камере должны поддерживаться постоянными или если ожидается их изменение, то результаты измерений должны быть скорректированы. Для получения точных результатов измерений проводят градуировку газоанализатора по рабочему эталону 1-го разряда [8].

Свинец и другие тяжёлые металлы

Тяжёлые металлы – группа химических элементов со свойствами металлов (в том числе и полуметаллы) и значительным атомным весом либо плотностью. Известно около сорока различных определений термина тяжелые металлы, и невозможно указать на одно из них, как наиболее принятое. Соответственно, список тяжелых металлов согласно разным определениям будет включать разные элементы. Используемым критерием может быть атомный вес свыше 50, и тогда в список попадают все металлы, начиная с ванадия, независимо от плотности. Другим часто используемым критерием является плотность, примерно равная или большая плотности железа (8 г/см³), тогда в список попадают такие элементы как свинец, ртуть, медь, кадмий, кобальт, а, например, более легкое олово выпадает из списка. Существуют классификации, основанные и на других значениях пороговой плотности или атомного веса. Некоторые классификации делают исключения для благородных и редких металлов, не относя их к тяжелым, некоторые исключают нецветные металлы (железо, марганец) [9].

Тяжёлые металлы существуют в воздухе в составе атмосферных аэрозолей. Тяжёлые металлы токсичны, входят в перечень приоритетных загрязняющих веществ и подлежат мониторингу в приземном слое атмосферного воздуха на региональном и фоновом уровнях. Фоновым считается уровень, характерный для особо охраняемых природных территорий (ООПТ). В качестве средства измерения массовой концентрации

тяжёлых металлов в пробе атмосферного воздуха введен в методику измерений современный отечественный атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией и автоматической коррекцией фона "КВАНТ-Z.ЭТА". Управление работой спектрометра, отображение, обработку и хранение информации осуществляет персональный компьютер. Методика измерений предполагает применение и других атомно-абсорбционных спектрометров с беспламенной атомизацией. Метод измерения массовых концентраций тяжелых металлов в атмосферном воздухе на 2-3 порядка ниже ПДК основан на том, что тяжелые металлы существуют в атмосфере в составе субмикронных аэрозолей (от сотых долей до нескольких единиц микрона), улавливаемых фильтрами, изготовленными из фильтроткани ФПА-15-2,0 с эффективностью до 90% при прокачке через него воздуха. Фильтры с осажденными аэрозолями поддаются полному разложению и переводению в раствор, что позволяет выполнить количественное измерение компонента высокочувствительным аналитическим методом. Исходя из перечисленных положений, метод измерения массовой концентрации тяжелых металлов в атмосферном воздухе включает выполнение следующих процедур:

- осаждение измеряемого компонента из фиксируемого объема воздуха на фильтре в фоновом районе;
- термическое озонение экспонированного фильтра и разложение зольного остатка разбавленной азотной кислотой;
- измерение массовой концентрации компонента в растворе на ААС "КВАНТ-Z.ЭТА-1" (далее ААС);
- расчет массовой концентрации компонента в атмосферном воздухе в месте отбора пробы [10].

Озон и другие фотохимические окислители

Усиление в последнее время внимания в мире к наблюдениям приземного озона связано со следующими основными факторами:

1) озон является токсичным загрязнителем атмосферы, концентрация которого нередко превышает предельно допустимую, вследствие чего Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) включила его в список пяти основных загрязнителей, содержание которых необходимо контролировать при определении качества воздуха;

2) озон играет ключевую роль в химических и фотохимических процессах в тропосфере, обуславливая ее окислительную способность;

3) обеспокоенность вызывают наблюдаемый в обширных континентальных районах Северного полушария как общий рост тропосферного и приземного озона, так и эпизоды с его повышенными значениями. В немалой степени резко возросший объем исследований приземного озона в последние полтора десятилетия связан с появлением сравнительно недорогих, высокоточных и способных работать в автономном режиме средств измерений концентрации озона. Временное поведение приземного озона тесно связано и во многом определяется поведением других малых газовых составляющих атмосферы (МГС), в первую очередь, оксидов азота (NO и NO_2), оксида углерода, широкой группы так называемых летучих органических соединений (английское сокращение - VOC) и других соединений, однако данных об этих соединениях гораздо меньше и они менее надежны.

При облучении воздуха УФ-светом с длиной волны менее 250 нм образуется озон. Фотохимическое образование озона значительно эффективнее, чем окисление азота.

Озон – O_3 , аллотропная форма кислорода, являющаяся мощным окислителем химических и других загрязняющих веществ, разрушающихся при контакте. В отличие от молекулы кислорода, молекула озона состоит из трех атомов и имеет более длинные связи между атомами кислорода. По своей реакционной способности озон занимает второе место, уступая только фтору.

Газоанализатор представляет собой однолучевой фотометр, конструктивно выполненный в одном блоке. Имеет широкий динамический диапазон измерения концентрации озона, что позволяет использовать его без переналадки как для контроля природных объектов, так и для контроля производственных помещений (воздуха рабочей зоны). В газоанализаторе реализован оптический ультрафиолетовый (УФ) абсорбционный метод определения содержания озона. Генерируемое ртутной лампой ультрафиолетовое излучение проходит последовательно монохроматор (выделяет пучок света с соответствующей поглощению озона длиной волны 254 нм), стеклянную измерительную ячейку с исследуемым газом и попадает на детектор (ФЭУ). Ячейка по очереди подключается к газовым потокам с анализируемой пробой и от источника O-газа. O-газ образуется при пропускании атмосферного воздуха через скруббер, в котором озон преобразуется в кислород. В прибор вмонтированы два независимых озоновых скруббера (первичный и вторичный), что позволяет контролировать работу одного из них по отношению к другому, избежать перерыва в выполнении измерений при обслуживании одного из них.

Прибор может быть укомплектован собственным генератором озона для проведения калибровки.

Прибор имеет аналоговый и цифровой выходы, что позволяет реализовать удаленный доступ, подключить ПК или дата-логгер. Вся информация выводится на встроенный жидкокристаллический дисплей. Микропроцессор обрабатывает сигналы от всех ключевых узлов прибора (ротаметров, датчиков температуры и давления, источников УФ-излучения и др.). Система самодиагностики ведет постоянный контроль критических параметров работоспособности изделия. При выходе за предельное значение сообщение об отклонении выводится на монитор и на удаленный компьютер (дата-логгер) через последовательный порт RS-232. Значения концентраций озона рассчитываются по сигналам ФЭУ с использованием закона Ламберта-Бэра. Корректировка измеренных значений по изменениям температуры и давления осуществляется автоматически.

Имеется внутреннее запоминающее устройство, хранящее результаты измерений и служебную информацию. Программное обеспечение прибора предоставляет пользователю доступ ко всем имеющимся в наличии опциям и установкам через экранное меню. Помимо текущих значений могут быть выведены усредненные за выбранный промежуток, функция изменения по времени, информация о режимах работы с данными о результатах калибровок, техническом обслуживании и ситуациях отказов по 20-ти последним событиям. Оптимальный предел измерений выбирается автоматически (функция превышения диапазона). При достижении предельных значений газоанализатор переключает аналоговый выход на соответствующий диапазон [11].

Серная и азотная кислоты

Серная кислота – сильная двухосновная кислота, в стандартных условиях представляет собой маслянистую жидкость без цвета и запаха. Неочищенная серная кислота имеет желтоватый или буро-желтый цвет. В технике серной кислотой называют ее смеси как с водой, так и с серным ангидридом. Основные физические свойства: температура плавления – 10,38 °С; температура кипения – 279,6 °С; плотность вещества – 1,8356 граммов на кубический сантиметр.

Класс опасности азота оксидов – 2 [12].

Известный объем воздуха пропускают через фильтр для улавливания кислотного тумана. Фильтр помещают в пробоотборник, предназначенный для отбора вдыхаемой фракции частиц из воздуха. Отобранную пробу затем обрабатывают водой или элюентом без нагрева для извлечения серной и фосфорной кислот. Аликвоты раствора пробы анализируют методом ионной хроматографии для разделения экстрагированных сульфат- и/или фосфат-ионов от других анионов. После разделения измеряют содержание анионов с помощью детектора по электропроводности. Результаты анализа получают по графику

зависимости электропроводности от содержания целевого компонента. Они могут быть использованы для оценки воздействия на рабочем месте серной и фосфорной кислот (и пентаоксида фосфора), находящихся в воздухе [13].

Азотная кислота это бесцветная или слегка желтоватая жидкость с едким запахом, плотностью $1,52 \text{ г/см}^3$, температура кипения 84°C , при температуре -41°C затвердевает в бесцветное кристаллическое вещество. Обычно применяемая на практике, концентрированная азотная кислота содержит $65 - 70\% \text{ HNO}_3$ (максимальная плотность $1,4 \text{ г/см}^3$); с водой кислота смешивается в любых соотношениях. Азотная кислота высокой концентрации выделяет на воздухе газы, которые в закрытой бутылке обнаруживаются в виде коричневых паров (оксиды азота). Эти газы очень ядовиты, так что нужно остерегаться их вдыхания. Азотная кислота окисляет многие органические вещества.

Класс опасности азота оксидов – 3.

Методика основана на минерализации проб концентрированной азотной кислотой и пергидролем и измерении величины атомного поглощения кальция при длине волны $422,7 \text{ нм}$. Атомизация осуществляется в пламени ацетилен-воздух. Нижний предел измерения вещества (стеарата кальция) - 10 мкг в анализируемом объеме, для кальция - $0,6 \text{ мкг}$. Нижний предел измерения стеарата кальция в воздухе 5 мг/м^3 (при отборе 2 л воздуха). Диапазон измеряемых концентраций в воздухе от 5 до 200 мг/м^3 . Измерению не мешают: стеараты свинца, кадмия, бария, цинка, стеариновая кислота. Суммарная погрешность измерения не превышает $\pm 25\%$. Время выполнения измерения, включая отбор проб, – 40 мин . [14].

§ 2. Приборы и методы контроля поверхностных и подземных вод

Исключительная роль воды в жизни человека и всего живого на Земле обуславливает возрастающее внимание к изучению гидросферы и состоянию водных объектов. Общее количество природной воды на Земле составляет $1386 \text{ млн. куб. км.}$, из них количество пресной воды – 35 млн. куб. км. , т.е. около $2,5\%$. Объем потребления пресной воды в мире достигает $3900 \text{ млрд. куб. м/год}$. Около половины этого количества потребляется безвозвратно, а другая половина превращается в сточные воды.

Типы загрязнения сточных вод

Сточная вода – это вода, бывшая в бытовом, производственном или сельскохозяйственном употреблении, а также прошедшая через загрязненную территорию. В зависимости от условий образования сточные воды делятся на бытовые или хозяйственно-фекальные (БСВ), атмосферные (АСВ) и промышленные (ПСВ).

Хозяйственно-бытовые воды – это стоки душевых, прачечных, столовых, туалетов, от мытья полов и др. Они содержат примеси, из которых $\sim 58\%$ органических веществ и 42% минеральных.

Атмосферные воды образуются в результате выпадения атмосферных осадков и стекающие с территорий предприятий. Они загрязняются органическими и минеральными веществами.

Промышленные сточные воды – это жидкие отходы, которые возникают при добыче и переработке органического и неорганического сырья.

Сточные воды загрязнены различными веществами:

– Механическая группа загрязнений. Анализ сточных вод в лаборатории показывает, что в их составе по причине отходов производства или промышленного действия может содержаться большое количество металлических элементов и примесей, которые при попадании в грунтовые воды могут губительно сказываться на здоровье человека.

– Химическая группа загрязняющих веществ. Анализ сточных вод канализации показывает, что примеси и элементы химического характера могут попадать в воду в результате органических процессов или промышленных выборов. Из-за этого подземные

воды могут содержать токсичные элементы и вредоносные вещества, которые при попадании в бытовую воду могут влиять на здоровое функционирование человеческого организма.

– Загрязнения группы биологических и бактериальных веществ. Такой тип патогенных элементов, как показывает лабораторный анализ сточных вод, может проникать в жидкость и грунтовые воды в результате биологических процессов, разложения частиц бытового использования или при промышленных выбросах отходов.

– Загрязнение радиоактивными веществами. Анализ сточных вод предприятия показывает, что это наиболее губительный и опасный тип загрязнений, который может присутствовать в грунтовых или сточных водах по причине несанкционированного производства и промышленной деятельности. Такой тип загрязнений в очень редких случаях касается бытовых построек и жилых домов, однако его не стоит исключать в процессе проверки и аналитической экспертизы.

В зависимости от физического состояния фаз различают следующие жидкие неоднородные системы: суспензии, эмульсии и пены.

– Суспензия состоит из жидкости и взвешенных в ней твердых частиц. В зависимости от размеров частиц различают грубые суспензии с частицами размером > 100 мкм, тонкие (0,5-100 мкм) и мути (0,1-0,5 мкм). Промежуточное положение между суспензиями и истинными растворами занимают коллоидные растворы с размерами частиц менее 0,1 мкм.

– Эмульсия состоит из 2-х несмешивающихся или частично смешивающихся жидкостей, одна из которых распределена в другой в виде жидких капель.

– Пена – система, состоящая из жидкости и распределенных в ней пузырьков газа.

Методы определения показателей качества воды

В соответствии с [15], методы определения обобщенных показателей качества воды:

Водородный показатель – измеряется *pH*-метром, погрешность не более 0,1 pH.

Общая минерализация (сухой остаток) – гравиметрия (ГОСТ 18164).

Жесткость общая – титриметрия (ГОСТ Р 52407-2005).

Окисляемость перманганатная – титриметрия (ИСО 8467-93).

Нефтепродукты (суммарно) – ИК-спектрофотометрия (РД 52.24.476-95).

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) анионоактивные – флуориметрия, спектрофотометрия (ГОСТ Р 51211).

Фенольный индекс – спектрофотометрия (РД 52.24.488-95).

Методы определения содержания некоторых неорганических веществ в воде:

Азот аммонийный (NH_4^+) – фотометрия (ГОСТ 4192).

Алюминий (Al^{3+}) – фотометрия (ГОСТ 18165), атомно-абсорбционная спектрофотометрия (РД 52.24.377-95), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96), флуориметрия (МУК 4.1.057-96)

Барий (Ba^{2+}) – атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96), фотометрия (УМИ-87).

Бериллий (Be^{2+}) – флуориметрия (ГОСТ 18294), атомно-абсорбционная спектрофотометрия (РД 52.24.377-95), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96).

Бор (В, суммарно) – флуориметрия (ГОСТ Р 51210), спектрофотометрия (ИСО 9390-90), флуориметрия (МУК 4.1.057-96), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96).

Железо (Fe, суммарно) – фотометрия (ГОСТ 4011), атомно-абсорбционная спектрофотометрия (РД 52.24.377-95), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96).

Кадмий (*Cd*, суммарно) – фотометрия (РД 52.24.436-95), атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ИСО 5961-94), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96).

Марганец (*Mn*, суммарно) – фотометрия (ГОСТ 4974), атомно-абсорбционная спектрофотометрия (РД 52.24.377-95), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96).

Медь (*Cu*, суммарно) – фотометрия (ГОСТ 4388), атомно-абсорбционная спектрофотометрия (РД 52.24.377-95), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96), флуориметрия (МУК 4.1.063-96), инверсионная вольтамперометрия (РД 52.24.371-95).

Молибден (*Mo*, суммарно) – фотометрия (ГОСТ 18308), атомно-абсорбционная спектрофотометрия (РД 52.24.377-95), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96).

Мышьяк (*As*, суммарно) – фотометрия (ГОСТ 4152), инверсионная вольтамперометрия (РД 52.24.378-95), Титриметрия (РД 33-5.3.02-96), атомно-абсорбционная спектрофотометрия (РД 20.1:2:3.19-95), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96).

Никель (*Ni*, суммарно) – атомно-абсорбционная спектрофотометрия (РД 52.24.377-95), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96), фотометрия (РД 52.24.494-95).

Нитраты (по NO_3^-) – фотометрия (ГОСТ 18826, РД 52.24.380-95), спектрофотометрия (ИСО 7890-1-86, ИСО 7890-2-86, ИСО 7890-3-88), ионная хроматография (ИСО 10304-1-92, ИСО 10304-2-95).

Нитриты (по NO_2^-) – фотометрия (ГОСТ 4192), ионная хроматография (ИСО 10304-1-92, ИСО 10304-2-95), спектрофотометрия (ИСО 6777-84), флуориметрия (МУК 4.1.065-96).

Свинец (*Pb*, суммарно) – фотометрия (ГОСТ 18293), атомно-абсорбционная спектрофотометрия (РД 52.24.377-95), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96), флуориметрия (ПНД Ф 14.1:2:4.41-95), инверсионная вольтамперометрия (РД 52.24.371-95).

Селен (*Se*, суммарно) – флуориметрия (ГОСТ 19413), атомно-абсорбционная спектрофотометрия (РД 52.24.494-95), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96).

Стронций (Sr^{2+}) – эмиссионная пламенная фотометрия (ГОСТ 23950), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96).

Сульфаты (SO_4^{2-}) – турбидиметрия, гравиметрия (ГОСТ 4389), ионная хроматография (ИСО 10304-1-92, ИСО 10304-2-95).

Фториды (*F*) – фотометрия, потенциометрия с ионоселективным электродом (ГОСТ 4386), флуориметрия (МУК 4.1.067-96), ионная хроматография (ИСО 10304-1-92, ИСО 10304-2-95).

Хлориды (*Cl*) – титриметрия (ГОСТ 4245), ионная хроматография (ИСО 10304-1-92, ИСО 10304-2-95).

Хром – атомно-абсорбционная спектрофотометрия (РД 52.24.377-95, ИСО 9174-90), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96), фотометрия (РД 52.24.446-95), хемиллюминиметрия (МУК 4.1.062-96).

Цианиды (*CN*) – Фотометрия (ИСО 6703-1-84, ИСО 6703-2-84, ИСО 6703-3-84)

Цинк (Zn^{2+}) – фотометрия (ГОСТ 18293), атомно-абсорбционная спектрофотометрия (РД 52.24.377-95), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСО 11885-96), флуориметрия (МУК 4.1.058-96), инверсионная вольтамперометрия (РД 52.24.373-95).

Методы определения содержания некоторых органических веществ в воде
 γ - изомер ГХЦ (линдан) – газожидкостная хроматография (ГОСТ Р 51209).

ДДТ (сумма изомеров) – газожидкостная хроматография (ГОСТ Р 51209).

2,4-Д (2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота) – газожидкостная хроматография (РД 52.24.438-95).

Четыреххлористый углерод – газожидкостная хроматография (МУК 4.1.646-96).
Бензол – газожидкостная хроматография (РД 52.24.473-95, МУК 4.1.650-96).
Бенз(а)пирен – хроматография (РД 52.24.440-95), флуориметрия.

Методы определения вредных химических веществ, поступающих и образующихся в процессе обработки воды

Хлор остаточный свободный – титриметрия (ГОСТ 18190).

Хлор остаточный связанный – титриметрия (ГОСТ 18190).

Хлороформ (при хлорировании воды) – газожидкостная хроматография (РД 52.24.482-95).

Озон остаточный – титриметрия (ГОСТ 18301).

Формальдегид (при озонировании воды) – фотометрия (РД 52.24.492-95), Флуориметрия (ПНД Ф 14.1:2:4.120-96).

Полиакриламид – фотометрия (ГОСТ 19355).

Активированная кремнекислота (по Si) – фотометрия (РД 52.24.432-95, РД 52.24.433-95).

Полифосфаты (по PO_4^{3-}) – фотометрия (ГОСТ 18309).

Методы определения органолептических свойств воды

Запах – органолептика (ГОСТ 3351).

Привкус – органолептика (ГОСТ 3351).

Цветность – фотометрия (ГОСТ 3351).

Мутность – фотометрия (ГОСТ 3351), нефелометрия (ИСО 7027-90), Измерение мутномером с погрешностью определения не более 10%.

Методы определения радиационной безопасности воды

Общая α - радиоактивность – радиометрия (ИСО 9696-92).

Общая β - радиоактивность – радиометрия (ИСО 9697-92).

§ 3. Приборы и методы контроля земли, недр и почвы

В соответствии с [16]:

Почвы – естественный или измененный в результате хозяйственной и иной деятельности поверхностный слой земли, состоящий из минеральных и органических веществ, воды, воздуха, почвенных организмов и продуктов их жизнедеятельности, обладающий плодородием, структурой и свойствами, необходимыми для существования растений и животных, жизнеобеспечения и деятельности человека.

Состояние почв – совокупность показателей, характеризующих состав, строение и свойства почв.

Качество почв – совокупность свойств почв, определяющая характер и эффективность участия почв в обеспечении благоприятной среды для обитания человека, растений и животных.

Плодородный слой почвы – верхний слой почвы, обладающий благоприятными для роста растений свойствами.

Редкие почвы – почвы, сформировавшиеся в уникальных природно-климатических условиях и имеющие особое природоохранное, научное и иное ценное значение.

Почвы, находящиеся под угрозой исчезновения, – почвы, необратимо утрачивающие свои свойства или исчезающие как естественные природные объекты.

Методы анализа почв

Тип исследования грунта зависит от ожидаемого результата. То есть каждый анализ проводится с целью выявить определенные составляющие, негативно или позитивно влияющие на здоровье человека.

Механический анализ

Этот тип исследования иногда называют гранулометрическим, ведь в его основе лежит подсчет механических частиц (гранул) собранной для анализа почвы и распределение их в группы по диаметру и весу. В результате исследования вы узнаете, сколько глины и песка содержит грунт, а также к какому виду относится почва.

Химический анализ почвы

Анализ на содержание различных элементов способен показать, насколько почва богата питательными веществами, позволяет выявить поглотительную способность почвы, наличие тяжелых металлов, уровень кислотности и необходимость использования каких-либо удобрений. Методы могут быть различны – фотометрический, хроматографический, гравиметрический и другие. Химический анализ почвы необходим для изменения целевого назначения участка земли [17]. Согласно [18], стандартный перечень работ в рамках химического анализа включает определение: концентрации тяжелых металлов: свинец, кадмий, цинк, медь, никель, мышьяк, ртуть; содержания бензпирена и нефтепродуктов; *pH*; суммарного показателя загрязнения. На основании химического исследования и сравнения данных с предельно-допустимыми концентрациями (ПДК) по каждому показателю делается вывод о степени химического загрязнения почвы (чистая, допустимая, умеренно опасная, опасная, чрезвычайно опасная).

Агрохимический анализ

От предыдущего варианта этот тип исследования отличает лишь его направленность. Он служит для выяснения уровня концентрации различных химических веществ, которые способны повлиять на аграрные посевы, садовые посадки или состояние здоровья сельскохозяйственных животных. Минералогический анализ С помощью такого анализа вы сможете получить данные о содержании в почве первичных и вторичных минералов, которые составляют большую часть всей массы земли (90–97%). Разделяют илистую, коллоидную и глинистую составляющие грунта, каждую из которых исследуют специальными методами, а в результате получают информацию о происхождении грунта и особенностях процессов выветривания.

Радиологические исследования

Наличие и уровень радиоактивных загрязнений почвы определяют с помощью специального прибора – спектрометра. Этот вид анализа почвы особенно актуален, если участок земли находится вблизи АЭС или есть подозрения на близость захоронений радиационных отходов. Исследование проводится с учетом норм радиационной безопасности НРБ-99/2009.

Токсикологический анализ

Это исследование почвы служит для выявления содержания в почве таких вредных веществ, как мышьяк, свинец, ртуть, нефтепродукты и других. Одним из методов анализа почвы является следующий: пробу земли разбавляют водой, а в полученную жидкость подсаживают рачков дафния и водоросли хлорелла, чтобы по их смертности определить уровень токсической опасности.

Микробиологические исследования

Этот тип анализа способен показать количество микроорганизмов, населяющих почву, – бактерий, грибов, почвенных водорослей, простейших. Определив их количество на 1 грамм сухой земли, можно сделать вывод о биологической активности грунта и наличии патогенных микроорганизмов, способных вызывать различные заболевания (кишечная палочка, яйца гельминтов, сальмонеллы и др.). Данный тип исследований также регламентируется упомянутым выше СанПиН 2.1.7.1287–03 [19].

Методики (методы) анализа состава и свойств проб почв

В соответствии с [20]:

Качественный анализ состава [свойств] проб почв: Экспериментальное

установление факта присутствия или отсутствия искомого компонента [свойства] в пробе почвы при заданном пороговом значении его содержания [наличия].

Количественный анализ состава [свойств] проб почв: Экспериментальное определение значений одного или нескольких показателей, характеризующих состав [свойства] проб почв.

Методика (метод) анализа состава и свойств проб почв: Документированная процедура, полностью описывающая процесс выполнения качественного и (или) количественного анализа состава и свойств пробы почвы, устанавливающая требования к его надежной и безопасной реализации, способы представления результатов анализа и контроль их качества.

Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии

В соответствии с ГОСТ 33850-2016 Почвы. Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии:

Диапазон определения содержания макроэлементов в форме оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , P_2O_5 , SO_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO) и микроэлементов (As , Cl , Ni , Cu , Zn , Pb , Sr , Zr , Rb , Ga , Nb , Br , Y).

Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии основан на зависимости интенсивности характеристической флуоресценции элемента от его массовой доли в анализируемой пробе. Характеристическое флуоресцентное излучение, поступающее от анализируемой пробы во время определения, является результатом возбуждения атомов анализируемой пробы первичным излучением рентгеновской трубки.

Возбуждение атомов элемента из анализируемой пробы, выделение из всего потока излучения спектральных линий, принадлежащих каждому из определяемых элементов, и измерение их интенсивности происходит с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра. Интенсивность характеристической флуоресценции определяемых элементов пересчитывают в единицы концентраций по математическим моделям, полученным в результате градуировки спектрометра с помощью программного обеспечения рентгенофлуоресцентного спектрометра.

При определении химического состава почв методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии рекомендуется использовать наиболее интенсивные спектральные линии K - или L -серии.

ГЛАВА 2. ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ВЕЩЕСТВ

§ 1. Измеряется рН-метром

pH – это водородный показатель (показатель кислотности). Рассчитывается по уравнению:

$$pH = -\lg a,$$

где, a – активность ионов водорода.

Активность представляет собой концентрацию ионов водорода, умноженную на коэффициент активности (поправочный множитель – y , связывающий концентрацию и активность)

$$a = y[H^+],$$

где, $[H^+]$ – мольная концентрация ионов водорода в растворе. Для разбавленных растворов множитель y обращается в единицу, и в некоторых простых случаях им пренебрегают.

Методы для определения pH довольно разнообразны. Определение кислотности или щелочности среды можно произвести используя индикаторы, измерение pH -метром или путем кислотно-основного титрования. К индикаторам, с помощью которых можно определить pH , относятся вещества, цвет которых зависит от pH среды (лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый и др.). Каждый из индикаторов меняет свой цвет в своем интервале кислотности (примерно 1 или 2 единицы). На точность подобного метода рассчитывать не приходится. Также для ориентировочного определения pH можно воспользоваться индикаторной бумагой.

Метод определения pH с помощью pH -метра дает возможность измерить кислотность более точно. В pH -метрах реализуется потенциометрический принцип анализа.

Потенциометрия – это электрохимический метод, основанный на измерении электродвижущих сил (или ЭДС) обратимых гальванических элементов. При этом используется зависимость электрического сигнала датчика (измерительный электрод) от состава анализируемого раствора.

Основоположителем потенциометрии является В. Нернст, получивший в 1889 году знаменитое уравнение для равновесных электродных потенциалов, названное его именем.

Потенциометрический метод измеряет разность потенциалов (ЭДС) двух электродов – измерительного и вспомогательного, – помещенных в подлежащий исследованию раствор.

Таким образом, pH - метр представляет собою милливольтметр. Особенностью такого милливольтметра является очень маленький входной ток, так что он может измерять напряжение с самых разных электродов, в том числе стеклянных, через который большой ток не проходит. Кроме того, pH -метр пересчитывает напряжение в единицы pH .

Для измерения в раствор опускают два электрода: индикаторный (измерительный) и электрод сравнения. Потенциал индикаторного электрода относительно раствора линейно зависит от величины pH раствора.

pH -метр не может измерить потенциал одного электрода. Он должен измерять напряжение, то есть разность потенциалов двух электродов. Поэтому необходим еще электрод сравнения, потенциал которого подается на второй вход pH -метра.

Электрод сравнения служит нулем отсчета. Это устройство, которое поддерживает постоянную величину разности потенциалов между своим выходом (который подключается на вход pH -метра) и точкой в растворе, куда погрузили его рабочую часть. Его потенциал относительно раствора не зависит от присутствия других ионов в растворе и вообще от состава раствора.

Таким образом, между измеряемой pH -метром величиной напряжения и значением pH раствора возникает линейная связь.

В настоящее время большую популярность приобрели комбинированные

электроды, в которые электрод сравнения уже встроен (то есть второй электрод для измерения pH не требуется).

Кроме того, все pH -метры снабжены температурным компенсатором, управляемым вручную или автоматически, поскольку величина ЭДС имеет прямую зависимость от температуры [21].

§ 2. Вискозиметр

Ньютоновские и неньютоновские жидкости

Зависимость, в которой вязкость является константой независимо от напряжения или скорости сдвига, называется законом вязкости Ньютона. Закону вязкости Ньютона подчиняются большинство обычных растворителей, минеральные основные масла, синтетические основные масла, полностью синтетические однокомпонентные масла. Они называются ньютоновскими жидкостями.

Неньютоновские – жидкости могут быть определены как те, для которых вязкость не константа, а изменяется в зависимости от скорости сдвига или напряжения сдвига, при котором измеряется. Большинство современных моторных масел - обладают свойством мультвязкости, и изготовлены с применением высокомолекулярных полимеров, называемыми модификаторами вязкости. Вязкость таких масел уменьшается с увеличением в скорости сдвига. Они называются "жидкостями, разжижающимися при сдвиге" (shear-thinning) становящимися тоньше сдвигом" жидкостями(газами). Примерами других неньютоновских жидкостей являются краска для потолков, притирочная паста и "резиновый" цемент.

Методы измерения вязкости

Вискозиметры можно классифицировать по трем главным типам:

1. Капиллярные вискозиметры измеряют расход фиксированного объема жидкости через малое отверстие при контролируемой температуре. Скорость сдвига можно измерить примерно от нуля до 106 с^{-1} , заменяя капиллярный диаметр и приложенное давление.

Типы капиллярных вискозиметров и их режимы работы:

Стеклянный капиллярный вискозиметр – жидкость проходит через отверстие устанавливаемого диаметра под влиянием силы тяжести. Скорость сдвига – меньше чем 10 с^{-1} .

Кинематическая вязкость всех автомобильных масел измеряется капиллярными вискозиметрами.

Капиллярный вискозиметр высокого давления – фиксированный объем жидкости выдавливается через стеклянный капилляр диаметра под действием приложенного давления газа. Скорость сдвига может быть изменена до 106 с^{-1} . Эта методика обычно используется, чтобы моделировать вязкость моторных масел в рабочих коренных подшипниках. Эта вязкость называется, вязкостью при высокой температуре и высоком сдвиге (HTHS) и измеряется при $150 \text{ }^\circ\text{C}$ и 106 с^{-1} . HTHS вязкость измеряется также имитатором конического подшипника.

2. Ротационные вискозиметры используют для измерения сопротивления жидкости течению вращающий момент на вращающемся вале.

К ротационным вискозиметрам относятся имитатор холодной прокрутки двигателя (CCS), миниротационный вискозиметр (MRV), вискозиметр Брукфильда и имитатор конического подшипника (TBS). Скорость сдвига может быть изменена за счет изменения габаритов ротора, зазора между ротором и стенкой статора и частоты вращения.

Имитатор холодной прокрутки – CCS измеряет кажущуюся вязкость в диапазоне от 500 до 200000 сПуаз. Скорость сдвига располагается между 104 и 105 с^{-1} . Нормальный диапазон рабочей температуры – от 0 до $-40 \text{ }^\circ\text{C}$. CCS показал превосходную корреляцию с пуском двигателя при низких температурах. Классификация вязкости SAE J300 определяет низкотемпературную вязкостную эффективность моторных масел пределами

по CCS и MRV.

Минироторный вискозиметр – тест MRV, который связан с механизмом прокачиваемости масла, является измерением при низкой скорости сдвига.

Главная особенность метода – медленная скорость охлаждения образца. Образец подготавливается так, чтобы иметь определенную тепловую предысторию, которая включает нагревание, медленно охлаждение, и циклы пропитки. MRV измеряет кажущееся остаточное напряжение, которое, если большее чем пороговое значение, указывает на потенциальную проблему отказа прокачивания, связанную с проникновением воздуха. Выше некоторой вязкости (в настоящее время определенной как 60000 сПуаз по SAE J 300), масло может быть вызвано отказом прокачиваемости по механизму, называемому «эффект ограниченного потока». Масло, например, должно иметь максимальную вязкость 60000 сПуаз при – 30 °С без остаточного напряжения. С помощью этого метода измеряют также кажущуюся вязкость при скоростях сдвига от 1 до 50 с⁻¹.

Вискозиметр Брукфильда – определяет вязкость в широких пределах (от 1 до 105 Пуаз) при низкой скорости сдвига (до 102 с⁻¹).

Вискозиметр используется прежде всего для определения низкотемпературной вязкости автомобильных трансмиссионных масел, масел для автоматических трансмиссий гидравлических и тракторных масел.

Температура – испытаний находится в диапазоне от – 5 до – 40 °С.

Метод сканирования Брукфильда, измеряет вязкость образца по Брукфильду, при охлаждении с постоянной скоростью 1 °С/час. Подобно MRV, метод ASTM D 5133 предназначен для определения прокачиваемости масла при низких температурах. С помощью этого испытания определяется точка структурообразования, определенная как температура, при которой образец достигает вязкости 30,000 сПуаз.

Определяется также индекс (показатель) структурообразования как самая большая скорость увеличения вязкости от – 5 °С к самой низкой испытательной температуре. Этот метод находит применение для моторных масел, и требуется согласно ILSAC GF-2.

Имитатор конического подшипника – эта методика также позволяет измерять вязкость моторных масел при высокой температуре и высокой скорости сдвига (см. Капиллярный Вискозиметр высокого давления). Очень высокие скорости сдвига получаются за счет чрезвычайно малого зазора между ротором и стенкой статора.

3. Разнообразные приборы используют множество других принципов; например, время падения стального шарика или иглы в жидкости, сопротивление вибрации зонда, и давления, прилагаемого к зонду текущей жидкостью.

Индекс вязкости

Индекс вязкости (ИВ) – эмпирическое число, указывающее степень изменения в вязкости масла в пределах данного диапазона температур. Высокий ИВ означает относительно небольшое изменение вязкости с температурой, а низкий ИВ означает большое изменение вязкости с температурой. Большинство минеральных основных масел имеет ИВ между 0 и 110, но ИВ полимерсодержащего масла (multigrade) часто превышает 110.

Для определения индекса вязкости требуется определить кинематическую вязкость при 40 °С и 100 °С. После этого ИВ определяют из таблиц по ASTM D 2270 или ASTM D 39B. Так как ИВ определяется из вязкости при 40 °С и 100 °С, он не связан с низкотемпературной или НТНС вязкостью. Эти значения получают с помощью CCS, MRV, низкотемпературного вискозиметра Брукфильда и вискозиметров высокой скорости сдвига.

SAE не использует ИВ, для классификации моторных масел начиная с 1967, потому что этот термин технически устарел. Однако, методика Американского нефтяного института API 1509 описывает систему классификации основных масел, используя ИВ как один из нескольких параметров, чтобы обеспечить принципы взаимозаменяемости масел

и универсализацию шкалы вязкости [22].

§ 3. Гравиметрия

Гравиметрический анализ заключается в точном измерении массы осадка, выпадающего в результате реакции между анализируемым компонентом пробы и реагентом.

Основные этапы анализа:

- осаждение (введение реагента, выпадение осадка)
- фильтрование через бумажный фильтр
- промывание осадка
- высушивание и прокаливание осадка
- взвешивание осадка

Точность результатов анализа зависит от правильного выбора осадителя (реагента) и тщательности выполнения отдельных операций анализа.

В качестве осадителя выбирается такой реагент, который наиболее полно и избирательно взаимодействует с анализируемым веществом. При этом образующийся осадок должен легко отфильтровываться и отмываться от примесей, быть устойчивым при прокаливании (не разлагаться и не поглощать газы из воздуха).

Чем меньше растворимость образующегося в результате реакции вещества, тем больше точность анализа. Растворимость веществ характеризуется величиной ПР. Чем меньше ПР, тем меньше растворимость вещества.

Степень осаждения вещества зависит также от количества осадителя. Присутствие в растворе избытка реагента увеличивает точность анализа. Обычно используют 1,5-кратный избыток, так как при слишком большой концентрации реагента возможно образование комплексных соединений, кислых солей и других продуктов побочных реакций.

Точность гравиметрического анализа зависит от качества образующегося осадка; качество осадка, в свою очередь, зависит от условий осаждения. Образующийся осадок может быть аморфным или кристаллическим.

При осаждении аморфных осадков возможно образование коллоидных растворов, проходящих через фильтр. Во избежание этого необходимо вести осаждение при повышенной температуре в присутствии коагулянта, из достаточно концентрированного раствора концентрированным раствором реагента, осадитель приливать быстро и не оставлять осадок в растворе на длительное время.

При осаждении кристаллических осадков важно обеспечить достаточно большие размеры кристаллов, так как мелкокристаллический осадок либо проходит через фильтр, либо забивает его поры. Для получения крупнокристаллического осадка необходимо вести осаждение из достаточно разбавленных растворов разбавленным раствором осадителя при постоянном перемешивании и лучше при повышенной температуре, прибавлять осадитель медленно и дать осадку «созреть».

Одной из проблем гравиметрического анализа является явление соосаждения, то есть увлечение посторонних веществ в осадок. Постороннее вещество может быть заключено внутрь кристаллов или адсорбировано поверхностью. В последнем случае оно иногда может быть отмыто.

При фильтровании осадка используют беззольные фильтры (фильтры, освобожденные от основной части минеральных веществ промыванием кислотами HCl и HF). После сгорания их масса практически равна нулю. Пористость беззольных фильтров зависит от их марки. Фильтры с красной или черной лентой имеют самые крупные поры, их используют для отделения аморфных осадков. Фильтры с белой лентой – среднепористые; с синей лентой имеют самые мелкие поры, их используют для отделения мелкокристаллических осадков. Для сохранения осадка в процессе фильтрования существуют специальные приемы работы, которые нужно знать специалисту,

выполняющему анализ.

При промывании осадка в качестве промывного агента лучше использовать нагретый разбавленный раствор осадителя в случае кристаллических осадков или коагулянта в случае аморфных осадков. Осадок промывают до достижения полного отсутствия примесей в промывных водах.

Промытый осадок с фильтром и воронкой высушивают в сушильном шкафу при температуре 90-105 °С. Затем осадок с фильтром переносят в тигель и прокаливают в муфельной печи до постоянной массы.

Для взвешивания осадка необходимо использовать очень точные аналитические весы; массу определяют с точностью до четвертого знака после запятой.

Гравиметрия является наиболее точным из всех методов анализа, его используют как проверочный метод в арбитражных анализах. Правильность метода 0,2% отн., предел обнаружения 0,10%. Недостатком метода является большая продолжительность анализа [23].

§ 4. Нефелометрический и турбидиметрический анализ

В нефелометрическом и турбидиметрическом анализе используется явление рассеяния света твердыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии. Пробу освещают потоком света с интенсивностью I_0 , а затем, так же как в молекулярной абсорбционной спектроскопии, измеряют интенсивность прошедшего излучения I_t или определяют интенсивность излучения, рассеянного под определенным углом (например, I_{90} при 90 °С). С ростом числа частиц суспензии отношение I_t/I_0 уменьшается, а отношения вида I_{90}/I_0 увеличиваются, во всяком случае, до умеренных концентраций. Для очень разбавленных суспензий измерение под углом гораздо чувствительнее, чем измерения, когда источник и приемник излучения находятся на одной линии, поскольку при этом можно наблюдать слабый рассеянный свет на темном фоне.

Метод, в котором используют интенсивность прошедшего света I_t , называют турбидиметрией, а метод с измерением под углом 90° (или каким-либо другим) – нефелометрией. При турбидиметрических измерениях величина, называемая мутностью, соответствует оптической плотности и может быть определена из соотношения, аналогичного основному закону светопоглощения:

$$S = \lg (I_0/I) = k b N,$$

где, S – мутность; k – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом мутности; b – длина пути; N – число рассеивающих частиц в единице объема.

Для турбидиметрических измерений можно использовать любой фотометр или спектрофотометр. Если растворитель и рассеивающие частицы бесцветны, максимальная чувствительность достигается при использовании излучения голубой или ближней ультрафиолетовой области. Для окрашенных систем оптимальную длину волны необходимо подбирать экспериментально.

Используемое в нефелометрии расчетное соотношение следующее:

$$I = Ka c I_0,$$

где, Ka – эмпирическая константа системы (a – угол, под которым проводят измерения); c – концентрация.

Конструкции приборов для нефелометрических и люминесцентных измерений идентичны, поэтому любой флуориметр можно использовать в качестве нефелометра. Поскольку длина волны при рассеянии не изменяется, необходимость во втором монохроматоре или светофильтре отпадает, но если они имеются в приборе, то их следует настроить на длину волны падающего света. Многие серийные флуориметры снабжены специальными приспособлениями для нефелометрических измерений.

Применение методов, основанных на измерении рассеяния света, достаточно ограничено, прежде всего потому, что на измеряемый сигнал сильно влияет размер

частиц. Поэтому необходимо строгое соблюдение идентичности условий построения градуировочного графика и анализа исследуемого раствора. Можно сказать, что и нефелометрия, и турбидиметрия могут быть полезными для селективных аналитических реакций, в результате которых образуется твердое соединение. Описаны методики определения аммиака иодидом ртути (реактив Несслера), фосфата в виде малорастворимого соединения с молибденом и стрихнином, сульфата бария с пределами обнаружения десятые-сотые доли микрограмма в миллилитре и др.

Более интересно применение методов, основанных на рассеянии света, для определения средней молекулярной массы полимеров в растворах.

Еще одно направление практического использования таких методов – это применение лазеров для дистанционного определения частиц, содержащихся в воздушном пространстве [24].

§ 5. Титриметрия

Титриметрия (от франц. titre- качество, характеристика и греч. metreo-измеряю), совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении количества реагента, необходимого для взаимодействия с определяемым компонентом в растворе или газовой фазе в соответствии со стехиометрией химической реакций между ними. При проведении эксперимента можно контролировать либо объем, либо массу добавляемого титранта-раствора или газовой смеси с точно известной концентрацией C_m реагента. Наибольшее распространение получила титриметрия для экспрессного определения высоких и средних концентраций веществ в растворах, в том числе неводных. Точно известный объем V анализируемого раствора с помощью пипетки помещают в коническую колбу и к нему прибавляют небольшими порциями титрант из бюретки (калиброванная стеклянная трубка с клапанным устройством, например краном, на оттянутом конце), тщательно перемешивая раствор в колбе. Эту операцию называют титрованием. Массовые титриметрические анализы обычно проводят с помощью титраторов.

Процесс титрования сопровождается изменением равновесных концентраций реагента, определяемого вещества и продуктов реакции. Это удобно изобразить графически в виде титриметрия называют кривой титрования в координатах концентрация определяемого вещества (или пропорциональная ей величина) – объем (масса) титранта.

Измерив объем V_m титранта в конце титрования, рассчитывают концентрацию C анализируемого раствора по формуле: $CV = C_m V_m$ (концентрации выражены в моль/л). Теоретически необходимо добавить такой объем титранта, который содержит количество реагента, эквивалентное количеству определяемого компонента в соответствии со стехиометрией реакции между ними при условии, что эта реакция практически необратима. Этот объем титранта соответствует точке эквивалентности (т. э.), или моменту стехиометричности. Практически определяют, однако, не т.э., а конечную точку титрования (к.т.т.), которая должна максимально совпадать с т.э. для получения минимальной погрешности титрования. Фиксировать к.т.т. можно по изменению окраски добавленного индикатора (выбор которого осуществляют по теоретически рассчитанной кривой титрования) или по достаточно резкому изменению каких-либо физические характеристики раствора, зависящей от концентрации определяемого вещества - тока, окислительно-восстановительного потенциала, оптической плотности, электрической проводимости и количества электричества. Соответственно различают амперометрическое титрование, потенциометрической, фотометрическое, кондуктометрической и кулонометрическое титрование. В этих титриметрических методах кривая титрования представляет собой зависимость измеряемой физической величины от объема (или массы) титранта [25].

§ 6. Спектрофотометрия

Спектрофотометрия, метод исследования и анализа веществ, основанный на измерении спектров поглощения в оптической области электромагнитного излучения. Иногда под спектрофотометрией понимают раздел физики, объединяющий спектроскопию (как науку о спектрах электромагнитного излучения), фотометрию и спектрометрию. На практике спектрофотометрию часто отождествляют с оптической спектроскопией. По типам изучаемых систем спектрофотометрию обычно делят на молекулярную и атомную. Различают спектрофотометрию в ИК, видимой и УФ областях спектра.

Применение спектрофотометрии в УФ и видимой областях спектра основано на поглощении электромагнитного излучения соединениями, содержащими хромофорные и ауксохромы группы. Поглощение излучения в этих областях связано с возбуждением электронов s -, p - и n - орбиталей основного состояния и переходами молекул в возбужденные состояния: $s : s^*$, $n : s^*$, $p : p^*$ и $n : p^*$ (переходы перечислены в порядке уменьшения энергии, необходимой для их осуществления). Переходы $s : s^*$ находятся в далекой УФ области, например у парафинов при ~ 120 нм. Переходы $n : s^*$ наблюдаются в УФ области; например, органических соединений, содержащие n -электроны, локализованные на орбиталях атомов O , N , Hal , S , имеют Полосы поглощения при длине волны 200 нм. Линии, соответствующие переходам $p : p^*$, например, в спектрах гетероциклич. соединений проявляются в области 250-300 нм и имеют большую интенсивность. Полосы поглощения, соответствующие переходам $n : p^*$, находятся в ближней УФ и видимой областях спектра; они характерны для соединений, в молекулах которых имеются такие хромофорные группы, как $C = O$, $C = S$, $N = N$. Так, насыщенные альдегиды и кетоны имеют максимумы поглощения при длине волны 285 нм. Переходы типа $n : p^*$ часто оказываются запрещенными, и соответствующие полосы поглощения обладают очень малой интенсивностью.

Переходы типа $p : p^*$ могут сопровождаться переходом электрона с орбитали, локализованной на одной группе (например, $C=C$), на орбиталь, локализованную на другой группе (например, $C=O$). Такие переходы сопровождаются переносом электрона с одного атома на другой и соответствующие спектры называются спектрами с переносом заряда. Последние характерны для различных комплексов (например, ароматические соединения с галогенами), интенсивно поглощающих в видимой и УФ областях.

Для ионов переходных металлов и их комплексных соединений характерны переходы с участием d -электронов, а для РЗЭ и актиноидов-переходы с участием f -электронов. Соответствующие соединения в растворе бывают интенсивно окрашенными, причем окраска зависит от степени окисления катиона и устойчивости комплексного соединения. Поэтому спектрофотометрию широко используют при исследовании и анализе комплексных соединений металлов.

Изолированные, не взаимодействующие между собой хромофоры в молекуле поглощают независимо. В случае количественного взаимодействия между ними аддитивность спектров нарушается. По отклонениям от аддитивности можно судить о характере и величине взаимодействия. Поскольку положение полос в спектре определяется как разность энергий основного и возбужденного состояний молекул, можно определять структуру энергетических уровней молекул или по известной схеме энергетических уровней определять положение полос поглощения. Любому электронному состоянию молекул соответствует набор различных колебательных уровней энергии. Колебательная структура полосы, соответствующей переходу между электронными уровнями, может отчетливо проявляться не только в спектрах газов, но и в спектрах некоторых растворов, что дает возможность получать дополнительную информацию о взаимодействии молекул. Спектрофотометрическое исследование спектров молекул в видимой и УФ областях позволяет установить вид электронных переходов и структуру молекул. При этом часто исследуют влияние различных типов замещения в молекулах,

изменения растворителей и др. физ.-хим. факторов.

В ИК области проявляются переходы между колебательными и вращательными уровнями. Среди частот колебаний молекул выделяют характеристические, которые практически постоянны по величине и всегда проявляются в спектрах химических соединений, содержащих определенные функциональные группы. Теория колебаний сложных молекул позволяет расчетным путем предсказать колебательный спектр соединений, то есть определить частоты и интенсивности полос поглощения.

Колебательные спектры молекул чувствительны не только к изменению состава и структуры молекул, но и к изменению различных физических и химических факторов, напр. изменению агрегатного состояния вещества, природы растворителя, концентрации исследуемого вещества в растворителе, различного взаимодействия между молекулами вещества (ассоциация, полимеризация, образование водородной связи, комплексных соединений, адсорбция и т. п.). Поэтому ИК спектры широко используют для исследования, качеств. и количеств. анализа разнообразных веществ.

В ближней ИК области ($10000-4000\text{ см}^{-1}$, или $1-2,5\text{ мкм}$), где расположены обертоны и составные частоты основных колебаний молекул, полосы поглощения имеют интенсивность в 10^2-10^3 раз меньше, чем в средней ИК области ($4000-200\text{ см}^{-1}$). Это упрощает подготовку образцов, так как толщина поглощающего слоя может быть достаточно большой. Экспериментальная техника для работы в этой области относительно проста. Однако чувствительность и селективность определения отдельных соединений невелики. Тем не менее высокое отношение сигнал : шум (до 105) создает хорошие условия для количественного анализа при содержании определяемого соединения 1% и выше. Подобные анализы выполняются за 1 мин. В дальней ИК области ($200-5\text{ см}^{-1}$) могут наблюдаться чисто вращательных переходы.

Интенсивность полосы поглощения молекулы определяется вероятностью соответствующего электронного (или колебательного) перехода. Для характеристики интенсивности полосы служит молярный коэффициент поглощения e , определяемый, согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, как $e = A/C \cdot l$, где $A = -\lg(T) = -\lg(I/I_0)$, T – пропускание, I_0 и I – интенсивности соотв. падающего и прошедшего через вещество излучения, C – молярная концентрация вещества, поглощающего излучение, l – толщина поглощающего слоя (кюветы). Обычно $e < 10^5$, в ИК области $e < 2 \cdot 10^3$ (л/моль·см). Закон Бугера-Ламберта-Бера лежит в основе количеств. анализа по спектрам поглощения.

Для измерения спектров используют спектральные приборы-спектрофотометры, основные части которого: источник излучения, диспергирующий элемент, кювета с исследуемым веществом, регистрирующее устройство. В качестве источников излучения применяют дейтериевую (или водородную) лампу (в УФ области) и вольфрамовую лампу накаливания или галогенную лампу (в видимой и ближней ИК областях). Приемниками излучения служат фотоэлектронные умножители (ФЭУ) и фотоэлементы (фоторезисторы на основе PbS). Диспергирующими элементами прибора являются призмный монохроматор или монохроматор с дифракционными решетками. Спектр получают в графической форме, а в приборах со встроенной мини-ЭВМ графической и цифровой формах. Графически спектр регистрируют в координатах: длина волны (нм) и (или) волновое число (см^{-1})-пропускание (%) и (или) оптическая плотность. Основные характеристики спектрофотометров: точность определения длины волны излучения и величины пропускания, разрешающая способность и светосила, время сканирования спектра. Мини-ЭВМ (или микропроцессоры) осуществляют автоматизированное управление прибором

Для исследования спектров в ИК области используют обычно спектрофотометры, работающие в интервале от $1,0$ до 50 мкм (от 10000 до 200 см^{-1}). Основными источниками излучения в них являются стержень из карбида кремния, штифт из смеси оксидов циркония, тория и иттрия (штифт Нернста) и спираль из нихрома. Приемниками излучения служат термпары (термоэлементы), болометры, различные модели оптико-

акустических приборов и пьезоэлектрические детекторы, например, на основе дейтерированного триглицинсульфата (ТГС). В спектрофотометрах, сконструированных по классической схеме, в качестве диспергирующих элементов применяют призмный монохроматор или монохроматор с дифракционными решетками [26].

§ 7. Флуориметрия

Флуориметрия (или флуоресцентная спектрофотометрия) является методом анализа, основанным на измерении флуоресценции. Флуоресценция (один из видов люминесценции) – испускание света химическим веществом, находящимся в возбуждённом состоянии, при переходе в основное состояние. Первоначальный переход вещества из основного в возбуждённое состояние происходит при этом виде люминесценции за счёт поглощения им световой энергии при облучении ультрафиолетовым, видимым или иным электромагнитным излучением. Флуоресценция органических соединений охватывает спектральную область от 200 до 830 нм.

Как правило, длина волны флуоресцентного излучения больше длины волны возбуждения на 20 – 30 нм и более из-за потери части энергии в возбуждённом состоянии (Стоксов сдвиг). Поглощение и испускание излучения осуществляется благодаря переходу электронов между различными энергетическими уровнями или молекулярными орбиталями. Испускание света происходит через определённый промежуток времени после его поглощения; этот промежуток времени представляет собой длительность пребывания молекулы в возбуждённом состоянии. Для большинства флуоресцирующих веществ время затухания флуоресценции составляет обычно $10^{-9} - 10^{-8}$ с. Короткое время жизни флуоресценции отличает этот тип люминесценции от фосфоресценции, которая представляет собой долгоживущее свечение, имеющее время жизни от 10^{-3} с до нескольких мин.

Метод флуориметрии в 10 – 100 раз чувствительнее абсорбционной спектрофотометрии, но флуоресцентными свойствами обладает только ограниченный круг соединений: ароматические, особенно с конденсированными структурами, гетероциклические и карбонильные соединения. Из фармацевтических субстанций определению методом флуориметрии подлежат аминокислоты (фенилаланин, триптофан, тирозин), алкалоиды (стрихнин, резерпин, хинин), витамины (фолиевая кислота, рибофлавин, ретинола ацетат), стероидные гормоны (этинилэстрадиол).

Интенсивность флуоресценции измеряется в условных единицах, пропорциональных отклику детектора и обозначается символом I .

Спектр испускания флуоресценции представляет собой зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны (в нм) или частоты (в см⁻¹) при заданной длине волны возбуждения. Спектр возбуждения флуоресценции представляет собой зависимость интенсивности излучения в максимуме испускания флуорофора от длины волны или частоты возбуждающего света. При этом спектр возбуждения обычно совпадает со спектром поглощения, так же как и интенсивность флуоресценции пропорциональна светопоглощению. Комбинирование спектров испускания, полученных при различных длинах волн возбуждения, даёт трёхмерную карту испускания.

Приборы

Для проведения флуориметрического анализа используют приборы двух типов: фильтрационный флуориметр и спектрофлуориметр.

Фильтрационный флуориметр состоит из источника излучения, первичного фильтра длин волн, камеры для образца, вторичного фильтра длин волн и системы детектирования флуоресценции. Как правило, детектор помещен под углом 90° к возбуждающему световому потоку. Геометрия прямого угла предусматривает детектирование только произведенного флуоресцентного сигнала. Однако детектор все-таки получает часть возбуждающего излучения в результате рассеивающих свойств самого раствора, а также из-за присутствия в растворе твердых частиц. Для устранения

этого остаточного рассеяния используются спектральные фильтры. Первичный фильтр отбирает коротковолновое излучение, способное к возбуждению испытуемых образцов, вторичный фильтр пропускает флуоресценцию в длинноволновой области, но блокирует рассеянное возбуждение.

Детекторы флуориметров преобразуют оптический сигнал в электрический с помощью фотоумножителей разных типов. Каждый тип детектора имеет специальные характеристики: спектральная область максимальной чувствительности, степень усиления, соотношение сигнал/шум.

Спектрофлуориметры отличаются от фильтрационных флуориметров тем, что вместо спектральных фильтров в них используются монохроматоры типа призмы или решетки. Эти приборы более предпочтительны для аналитических целей. В спектрофлуориметрах монохроматоры снабжены щелями. Чем уже щель, тем выше разрешение и спектральная чистота, но меньше чувствительность. Выбор размера щели определяется разделением между длинами волн возбуждающего и испускаемого излучения и необходимым уровнем чувствительности.

В качестве источников возбуждающего излучения в флуориметрах используют:

- ртутные лампы низкого давления, предоставляющие большое количество длин волн возбуждения, но не являющиеся источником излучения равномерного спектра;
- ксеноновые газоразрядные лампы, обеспечивающие высокоинтенсивное почти равномерное излучение в широком диапазоне спектра (300 – 800 нм) и достаточно интенсивное в коротковолновой области вплоть до 200 нм;
- лазеры, излучающие свет высокой интенсивности в очень узком интервале длин волн (не более 0,01 нм) и позволяющие благодаря этому не использовать монохроматоры или первичные светофильтры;
- светодиоды и светодиодные матрицы, излучающие свет в определённых диапазонах длин волн.

Для размещения анализируемых проб в флуориметрах используют, как правило, прямоугольные кварцевые кюветы, отполированные со всех 4 вертикальных сторон, иногда – цилиндрические кюветы или пробирки. Обычно объем испытуемых образцов составляет 2 – 3 мл, но к некоторым приборам прилагаются кюветы вместимостью от 100 до 300 мкл или капиллярные держатели для еще меньшего объема.

Измерение флуоресценции

Флуоресценцию определяют в растворах с концентрацией от 10^{-5} М и менее, в диапазоне, для которого наблюдается прямая зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации. При более высоких концентрациях всё более значительная часть поступающего света поглощается образцом вблизи поверхности кюветы, и линейная зависимость величины сигнала от концентрации определяемого вещества нарушается.

Все замеры интенсивности флуоресценции должны быть скорректированы с растворителем.

Интенсивность флуоресценции зависит от:

- температуры,
- растворителя,
- величины рН испытуемого раствора,
- присутствия в растворе посторонних частиц,
- концентрации кислорода в испытуемом растворе,
- постороннего освещения.

Эффективность флуоресценции обратно пропорциональна температуре. Для некоторых веществ эффективность флуоресценции может снижаться на 1 – 2 % при повышении температуры на 1 °С. В таких случаях требуется термостатирование образцов.

Интенсивность и спектральное распределение флуоресценции зависит от растворителя. Многие соединения, флуоресцирующие в органических растворителях, фактически не флуоресцируют в воде.

Перед измерением флуоресценции из испытуемого раствора фильтрованием или центрифугированием должны быть удалены твёрдые частицы, так как они могут поглощать некоторую долю возбуждающей энергии, дезактивировать возбужденные молекулы или завышать измеряемую величину из-за многократных отражений в кювете с образцом.

Интенсивность флуоресценции обратно пропорциональна концентрации кислорода, являющегося сильным гасителем флуоресценции. По степени тушения флуоресценции можно определять концентрацию кислорода в окружающей среде. Для удаления кислорода через испытуемый образец пропускают азот или гелий.

Большинство флуоресцирующих веществ чувствительно к свету. Во время облучения во флуориметре они могут подвергаться фоторазложению с образованием других флуоресцирующих продуктов. Такие эффекты обнаруживаются при наблюдении за откликом детектора во времени и могут быть снижены путём приглушения света с помощью светофильтров или экранов [27].

§ 8. Атомно-абсорбционная спектрометрия

Атомная абсорбция – процесс поглощения электромагнитного излучения специфической длины волны атомом в основном состоянии с переходом в возбужденное состояние. Атомы в основном состоянии поглощают энергию с резонансной частотой, и вследствие такого резонансного поглощения электромагнитное излучение ослабляется. Поглощенная энергия фактически прямо пропорциональна количеству присутствующих атомов. Данная общая фармакопейная статья приводит общую информацию и определяет порядок действия при определении элементов атомно-абсорбционной спектрометрией либо с помощью атомизации с использованием пламени, электротермического испарения в графитовой печи, получения гидридов, либо способом холодного пара для определения ртути.

Атомно-абсорбционная спектрометрия – техника определения концентрации элемента в испытуемом образце путем измерения поглощения электромагнитного излучения атомным паром элемента испытуемого образца. Испытание проводят при длине волны одной из линий поглощения (резонансных линий) определяемого элемента. Количество поглощенного излучения, в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера, пропорционально концентрации элемента.

Основными составляющими частями прибора являются:

- источник излучения;
- система введения и распыления образца;
- атомизатор;
- монохроматор или полихроматор;
- детектор;
- блок сбора данных.

Прибор обычно оснащают системой коррекции фона. В качестве источника излучения используют лампы с полым катодом (ЛПК, HCL — hollow-cathode lamp) и безэлектродные газоразрядные лампы (БЭГЛ, EDL — electrodeless discharge lamp). Излучение таких ламп имеет спектр определяемого элемента, состоящий из очень узких линий с полушириной около 0,002 нм.

Существует три типа атомизаторов:

– Пламенный способ. Пламенный атомизатор состоит из системы распыления с пневматическим приспособлением для получения аэрозоля, регулятора газа и горелки. Для получения температуры от 2000 К до 3000 К используют различные смеси горючего газа (пропан, водород и ацетилен) и окислителя (воздух и оксид азота). Конфигурацию горелки адаптируют под используемые газы, скорость подачи газа регулируется. Образцы распыляют, используя подкисленную воду как предпочтительный растворитель для приготовления испытуемых растворов и растворов сравнения. Могут быть использованы

и органические растворители, если гарантировано, что они не влияют на стабильность пламени.

– Способ электротермической атомизации

Основными составляющими электротермического атомизатора являются графитовая трубчатая печь и источник электроэнергии. При использовании графитовой трубчатой печи происходит полная атомизация образца и атомный пар удерживается на пути излучения в течение длительного времени, что улучшает предел определения. Образцы (жидкости и твердые вещества) вводят непосредственно в графитовую трубчатую печь, которая нагревается постепенно по заданной программе, сначала высушивая образец, затем удаляя основные компоненты матрикса путем пиролиза, после чего атомизируя весь определяемый элемент. Очищают печь, нагревая ее до температуры более высокой, чем температура атомизации. Продувание графитовой печи инертным газом во время пиролиза приводит к более качественному процессу атомизации.

– Способ холодного пара и гидридный метод Атомный пар может быть получен и вне спектрометра. Такой способ получения атомного пара используют в методе холодного пара при определении ртути или для определения таких элементов, образующих гидриды, как мышьяк, сурьма, висмут, селен и олово. В случае определения ртути, атомы генерируют химическим восстановлением с помощью хлорида олова или боргидрида натрия, после чего атомный пар быстро переносят с помощью инертного газа в холодную кварцевую кювету, расположенную на пути излучения, испускаемого лампой. Гидриды, генерированные таким образом, переносятся с помощью инертного газа в горячую кювету, где они диссоциируют на атомы.

Интерференция

При измерениях атомной абсорбции могут иметь место химическая, физическая, ионизационная и спектральная интерференции. Химическую интерференцию компенсируют использованием модификаторов матрикса или высвобождающих агентов, либо использованием высоких температур пламени оксид азота – ацетилен. Ионизационную интерференцию компенсируют использованием специальных ионизационных буферов (например, лантановых или цезиевых). Физическую интерференцию, обусловленную высоким содержанием соли или вязкостью, компенсируют, используя разведение образца, посредством метода стандартных добавок или подбором матрикса. Спектральная интерференция происходит при перекрывании резонансных линий, и для ее исключения используют другую резонансную линию. Использование коррекции фона Зеемана также компенсирует спектральную интерференцию и помехи, связанные с поглощением излучения молекулами, особенно при использовании способа электротермической атомизации. Также к спектральной интерференции может приводить использование многоэлементных ламп с полым катодом. Специфическое или неспецифическое поглощение измеряют в спектральном диапазоне, определяемом выбранной шириной щели монохроматора ((0,2—2) нм).

Метод

Определения проводят путем сравнения со стандартными растворами с известными содержаниями определяемого элемента методом калибровочного графика (метод I), или методом стандартных добавок (метод II). Атомно-абсорбционный спектрометр выводят на режим в соответствии с инструкцией завода-производителя и устанавливают необходимую длину волны. В генератор атомного пара вводят контрольный раствор и настраивают регистрирующее устройство на максимум пропускания. Значение для контрольного раствора может быть определено путем использования растворителя для установки прибора на нулевое значение. Вводят раствор сравнения определяемого элемента с наибольшей концентрацией и настраивают прибор так, чтобы получить максимальный регистрируемый сигнал. Во избежание загрязнения и эффекта памяти тщательно промывают прибор. После завершения анализа прибор промывают водой *P* или подкисленной водой. В случае использования техники ввода

твердых проб, все условия проведения испытания описывают в частной фармакопейной статье. Предпочтительно, чтобы концентрации растворов находились в линейной части калибровочного графика. Если это невозможно, могут быть использованы криволинейные калибровочные графики с применением подходящего программного обеспечения. На всех этапах проведения испытания рекомендуется по возможности использовать полимерную лабораторную посуду. Для подготовки образца может потребоваться растворение, разложение (как правило, в микроволновой печи), озонирование или сочетание указанных операций для того, чтобы очистить матрикс образца и/или удалить углеродсодержащие вещества. Если процесс происходит в открытой системе, при отсутствии других указаний в частной фармакопейной статье, температура прокаливания не должна превышать 600 °С по причине летучести некоторых металлов

Линейность

Готовят и анализируют не менее четырех растворов сравнения, концентрация которых находится в пределах диапазона калибровки, и контрольный раствор. Проводят не менее пяти измерений. Используя все полученные данные, рассчитывают калибровочную кривую методом наименьших квадратов. Строят кривую регрессии, отмечая средние значения, измеренные значения и доверительный интервал калибровочного графика. Метод является пригодным при условии соблюдения следующих требований:

- коэффициент корреляции должен быть не менее 0,99;
- на калибровочном графике погрешности каждого калибровочного уровня должны быть распределены случайным образом.

Рассчитывают среднее значение и относительное стандартное отклонение для наименьшего и наибольшего калибровочного уровня. В случае если отношение рассчитанного стандартного отклонения наименьшего и наибольшего калибровочного уровня менее 0,5 или более 2,0, может быть получена более точная оценка калибровочного графика с использованием взвешенной линейной регрессии. И линейная, и квадратичная весовая функции применяются к полученным данным для нахождения наиболее подходящей для использования весовой функции. Если средние значения при сравнении с калибровочным графиком проявляют отклонение от линейности, используют двумерную линейную регрессию.

Правильность

Предпочтительно верифицировать правильность с использованием сертифицированных стандартных образцов. Если это невозможно, проверяют открываемость [28].

§ 9. Атомно-эмиссионная спектрометрия

Атомно-эмиссионный спектральный анализ – это 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 (атомно-эмиссионная спектрометрия) – способ определения элементного состава вещества по оптическим 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.

Области применения:

Металлургия: анализ состава металлов и сплавов,

Горнодобывающая промышленность: исследование геологических образцов и

минерального сырья,

Экология: анализ воды и почвы,

Техника: анализ моторных масел и др. технических жидкостей на примеси металлов,

Биологические и медицинские исследования.

Принцип действия.

Принцип действия атомно-эмиссионного спектрометра достаточно прост. Он основан на том, что атомы каждого элемента могут испускать свет определенных длин волн - спектральные линии, причем эти длины волн разные для разных элементов. Для того чтобы атомы начали испускать свет, их необходимо возбудить – нагреванием, электрическим разрядом, лазером или каким-либо иным способом. Чем больше атомов данного элемента присутствует в анализируемом образце, тем ярче будет излучение соответствующей длины волны.

На рисунке приведена функциональная схема атомно-эмиссионного спектрометра. Он состоит из следующих основных частей:

– штатив, в который устанавливается анализируемая проба с источником возбуждения спектра – устройством, которое заставляет атомы пробы излучать свет;

– полихроматор, раскладывающий излучение пробы в спектр и позволяющий разделить излучение различных атомов, т.е. выделить спектральные линии анализируемых элементов;

– приемники излучения (например, фотоэлектронные умножители - ФЭУ) с системой регистрации, которые преобразуют свет в электрический сигнал, регистрируют его и передают в компьютер;

– компьютер, вычисляющий концентрации анализируемых элементов и управляющий всеми узлами прибора.

Интенсивность спектральной линии анализируемого элемента, помимо концентрации анализируемого элемента, зависит от большого числа различных факторов. По этой причине рассчитать теоретически связь между интенсивностью линии и концентрацией соответствующего элемента невозможно. Вот почему для проведения анализа необходимы стандартные образцы, близкие по составу к анализируемой пробе. Предварительно эти стандартные образцы экспонируются (прожигаются) на приборе. По результатам этих прожигов для каждого анализируемого элемента строится градуировочный график, т.е. зависимость интенсивности спектральной линии элемента от его концентрации. Впоследствии, при проведении анализа проб, по этим градуировочным графикам и производится пересчет измеренных интенсивностей в концентрации.

Подготовка проб для анализа.

Следует иметь виду, что реально анализу подвергается несколько миллиграммов пробы с ее поверхности. Поэтому для получения правильных результатов проба должна быть однородна по составу и структуре, при этом состав пробы должен быть идентичным составу анализируемого металла. При анализе металла в литейном или плавильном производстве для отливки проб рекомендуется использовать специальные кокили. При этом форма пробы может быть произвольной. Необходимо лишь, чтобы анализируемый образец имел достаточную поверхность и мог быть зажат в штативе. Для анализа мелких образцов, например прутков или проволоки, могут быть использованы специальные адаптеры.

Преимущества метода:

– бесконтактность,

– возможность одновременного количественного определения большого числа элементов,

– высокая точность,

– низкие пределы обнаружения,

– простота пробоподготовки,

– низкая себестоимость [29].

§ 10. Инверсионная вольтамперометрия

Инверсионная вольтамперометрия является одним из вариантов электрохимических методов анализа, основанных на предварительном концентрировании определяемого компонента.

Предварительное концентрирование осуществляется за счет перевода определяемого компонента из большого объема раствора с малой концентрацией на поверхность или в малый объем электрода. Перевод определяемого компонента из раствора на поверхность или в объем электрода может быть осуществлен за счет протекания соответствующей электрохимической реакции или за счет процесса адсорбции. После накопления на поверхности или в объеме электрода определяемое вещество подвергается электрохимическому превращению (восстановлению или окислению).

Инверсионная вольтамперометрия дает существенное увеличение чувствительности определения за счет предварительного концентрирования определяемого вещества на поверхности индикаторного электрода. Ток, протекающий через ячейку, является суммой фарадеевского тока I_F (аналитический сигнал) и тока заряжения двойного электрического слоя I_C (помеха). При низких концентрациях деполаризатора соотношение I_F/I_C ухудшается и становится трудно выделять аналитический сигнал на фоне помехи.

Предварительное накопление позволяет значительно увеличить соотношение I_F/I_C и снизить предел обнаружения на 2–4 порядка по сравнению с прямыми вольтамперометрическими методами.

Преимущества инверсионных электрохимических методов (ИЭАМ):

- возможность определения значительного числа неорганических и органических веществ;
- возможность одновременного определения нескольких компонентов в широком линейном диапазоне концентраций и определение различных сосуществующих форм элементов;
- низкие пределы обнаружения, достигающие для некоторых элементов (*Cd, Bi, Tl, Pb, Sb, Ni*) и органических веществ уровня $10^{-9} - 10^{-10}$ М;
- высокая селективность и хорошие метрологические характеристики методик на их основе;
- легкость компьютеризации и автоматизации аналитических определений;
- относительная простота и сравнительная дешевизна приборов.

Недостатки инверсионных электрохимических методов (ИЭАМ):

- трудоемкость и длительность методик;
- невозможность использования для непрерывных определений из-за необходимости осуществления последовательных стадий накопления и растворения;
- возможность потери части вещества в процессе концентрирования или же внесения дополнительных загрязнений.

Стадии ИВА

- Предварительное электролитическое накопление определяемого вещества на поверхности электрода в виде металла, малорастворимого соединения либо комплекса, которое проводится при постоянном потенциале и перемешивании;
- Успокоение раствора – раствор не перемешивается. Падение величины электролитического тока до величины стационарного диффузионного тока;
- Растворение выделенного вещества;

Зависимость предельного диффузионного тока от концентрации:

$$I_d = k \cdot D \cdot S \cdot t \cdot v^{1/2} \cdot C$$

где, C – концентрация деполаризатора,

D – коэффициент диффузии деполяризатора,
 S – площадь индикаторного электрода,
 t – время накопления,
 v – скорость развертки потенциала,
 k – коэффициент пропорциональности.

При соблюдении постоянства всех параметров в процессе измерения уравнение можно привести к виду:

$$I_d = k \cdot C$$

где, k – постоянная величина в данных условиях.

Электрохимическая ячейка в ИВА состоит из электрода сравнения, индикаторного (рабочего) электрода и вспомогательного, служащего токоотводом от индикаторного электрода.

Требования к материалу рабочего электрода:

- электрохимическая инертность в широкой области потенциалов;
- высокие значения перенапряжения выделения кислорода и водорода;
- низкие значения остаточного тока и омического сопротивления;
- возможность простой регенерации поверхности

Виды рабочих электродов:

- ртутный электрод;
- твердые электроды: из благородных металлов, из различных сортов графита;
- модифицированные электроды.

Типы реакции, используемые для электрохимического накопления:

1. Образование амальгам, что сконцентрированы на стационарном ртутном электроде. Металл, образовавшийся из ионов при их электровосстановлении, растворяется в ртутном электроде; затем он анодно растворяется из амальгамы; регистрируется анодный ток.

2. Восстановление ионов металла до металла и накоплены на подходящем инертном электроде в виде пленки. Этот процесс наиболее часто используется для определения ртути, благородных металлов и металлов, не образующих амальгам [30].

§ 11. Хроматография

Хроматография (от греч. *chroma*, род. падеж *chromatos* – цвет и *grapho* – пишу а. *chromatography*; н. *Chromatographie*; ф. *chromatographie*; и. *chromatografia*) – метод разделения, анализа и исследования смесей веществ, основанный на различном распределении веществ в динамических условиях между подвижной и неподвижной фазами. Метод предложен русский учёным М. С. Цветом в 1903.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы системы, в которой проводят разделение смеси веществ на отдельные компоненты, различают газовую, газожидкостную хроматографию и жидкостную хроматографию. В отличие от газовой и газожидкостной хроматографии, пригодных для разделения только смесей газов и веществ, которые можно перевести в парообразное состояние без разложения, жидкостная хроматография позволяет разделять многочисленные органические и неорганические соединения.

Хроматографию классифицируют также по механизму разделения: молекулярная (адсорбционная), ионообменная, осадочная и распределительная. В адсорбционном хроматографии разделение осуществляется в результате взаимодействия вещества с адсорбентами (например, силикагелем, оксидом алюминия и др.), имеющими на поверхности активные центры. В распределительном хроматографии вещества разделяются из-за различной растворимости и обратимой сорбции компонентов смеси в двух несмешивающихся жидких фазах – подвижной и неподвижной. Неподвижный растворитель обычно закреплён на твёрдом носителе. Колоночный вариант распределительной хроматографии называется экстракционной хроматографией, так как химизм процесса экстракционный, а

техника осуществления – хроматографическая.

Осадочная хроматография основана на химических реакциях хемосорбента с компонентами смеси растворённых веществ с образованием новой фазы — осадка. Осадочные хроматограммы могут быть получены как в колонке на носителе, содержащем осадитель, так и на бумаге, пропитанной осадителем. В окислительно-восстановительной хроматографии разделение веществ происходит вследствие различий в скоростях окислительно-восстановительных реакций, протекающих между окислителем или восстановителем, которые содержатся на колонке, и ионами хроматографируемого раствора. Эффективность разделения определяется величинами редокс-потенциалов хроматографируемых систем.

В адсорбционно-комплексобразовательной хроматографии разделение веществ происходит вследствие различий констант нестойкости их комплексных соединений. В качестве носителя используют сорбент, способный удерживать комплексобразующий реагент и продукты его реакции с катионами. Например, слой активного угля с адсорбированным на нём диметилглиоксимом позволяет разделить никель, железо, медь. Широкое применение находят хелатные смолы, содержащие различные функционально-аналитические группы. В аналитического реакционной газовой хроматографии сочетаются два метода анализа – хроматографический и химический. При этом на всех стадиях хроматографического анализа – от введения пробы до детектирования – используются химические реакции. В пиролитической газовой хроматографии твёрдые пробы предварительно подвергают пиролизу и образовавшиеся газообразные продукты анализируют методами газoadсорбционной или газожидкостной хроматографии.

В хроматотермографическом способе (хроматермография) для улучшения условий разделения компонентов смеси после введения в колонку пробы последнюю промывают газом-носителем и одновременно с этим подвергают действию движущегося температурного поля с градиентом температуры по длине колонки. По форме проведения процесса различают колоночную (ионообменная, газoadсорбционная, газожидкостная хроматография), плоскостную, которая в свою очередь подразделяется на бумажную и тонкослойную хроматографию, и капиллярную хроматографию.

Важнейшими способами разделения являются фронтальный, вытеснительный, элюентный и комплексобразовательный (см. ионообменная хроматография).

Методы газoadсорбционной, газожидкостной, ионной и некоторых других видов хроматографии реализуют с помощью специальных приборов, называется хроматографами. После разделения компоненты смеси поступают на детектор, с помощью которого их идентифицируют и количественно определяют. Наиболее часто используют пламенноеионизационный, радиометрические детекторы, катарометр. Широкое применение в качестве детекторов находят пламенно-фотометрические, атомно-абсорбционные спектрофотометры, флуориметры, кондуктометры, кулонометры и другие приборы, используемые в аналитической химии для определения элементов и их соединений. Сочетание хроматографических методов разделения с масс-спектрометрическим определением веществ привело к созданию нового метода анализа, называется хромато-масс-спектрометрией.

Хроматографию широко используют при анализе полезных ископаемых, горных пород и минералов, в технологические процессы для очистки и опреснения воды, для получения веществ высокой чистоты [31].

§ 12. Фотометрия

Фотометрия – наука об измерении света, с точки зрения его предполагаемой яркости для человеческого глаза. Эти измерения отличаются от измерений потока электромагнитного излучения (в том числе света) с точки зрения абсолютных значений энергии. В англоязычной литературе наука об измерении абсолютного потока энергии называется radiometry, хотя в русской терминологии радиометрия – наука об измерении

радиации, то есть ионизирующего излучения. В современной фотометрии, мощность излучения на каждой длине волны определяется функцией светимости, которая является моделью чувствительности человеческого глаза к яркости. Как правило, это весовая функция является функцией чувствительности дневного зрения, хотя могут также быть применены функция ночного зрения или другие функции.

Человеческий глаз не одинаково чувствителен ко всем длинам волн видимого света. Это учитывается в фотометрии путем сопоставления измеренной мощности каждой длины волны с коэффициентом, который показывает, насколько чувствителен глаз на этой длине волны. Стандартизированная модель реакции глаза на свет как функция длины волны задается функцией светимости. Глаз имеет различную спектральную чувствительность для хорошей освещенности (дневного зрения) и темным условиям (ночного зрения). Фотометрия, как правило, берет за основу реакцию глаза при дневном зрении, так как фотометрические измерения не могут точно указать, воспринимаемую яркость источников в условиях недостаточного освещения, где цвета неразличимы, например, только при лунном свете или свете звезд. Для дневного зрения характерна реакция глаза на уровнях яркости, более 1 кд/м^2 . Ночное зрение наступает при яркостях ниже $2 \times 10^{-5} \text{ кд/м}^2$. В промежутках между этими величинами глаз функционирует в режиме сумеречного зрения, и не очень хорошо различает цвета.

В фотометрических величинах каждая длина волны оценивается в соответствии с тем, как чувствителен человеческий глаз к свету, в то время как радиометрические величины используют абсолютные значения энергии. Например, глаз более чувствителен к зеленому свету, чем к красному, поэтому зеленый источник будет иметь больший световой поток, чем красный источник с одним и тем же потоком излучения. Излучение за пределами видимого спектра не измеряются фотометрическими величинами вообще. Так, например, 1000 Вт обогреватель испускает большой поток излучения (фактически, 1000 Вт), но в качестве источника света его использовать неэффективно: он испускает очень мало видимого излучения (потому что большая часть энергии в инфракрасной области, остается только тусклое красное свечение в зоне видимости) [32].

§ 13. Потенциометрия

Работа потенциометрических приборов основана на измерении разности потенциалов между двумя погруженными в раствор электродами. Потенциал электрода зависит от концентрации присутствующих в растворе ионов, определение потенциалов электрода позволяет оценить концентрацию частиц (ионометрия) или проследить за изменением этой концентрации в ходе химической реакции (потенциометрическое титрование).

Соответственно различают: электроды для определения окислительно - восстановительных потенциалов; электроды для измерения pH ; ион - селективные электроды.

Для электродов первого типа потенциал зависит от окислительно - восстановительных реакций протекающих в растворе и сопровождающихся обменом электронов: Окислитель + $n e^{-1} \rightarrow \leftarrow^{-2}$ Восстановитель.

Вещество, присоединяющее электроны в направлении (1), играет роль окислителя и восстанавливается. Вещество, которое отдает электроны в направлении (2), играет роль восстановителя и окисляется. Электроны могут поступать из проводника в раствор, являющийся окислителем, или из раствора в проводник. Обмен электронами, между электродом и веществом в растворе, означает, что идет электрохимическая реакция, в которой, через определенный промежуток времени, устанавливается равновесие между прямой и обратной реакциями. С этого момента изменение состава раствора вблизи электрода более не происходит, и проводник приобретает равновесный потенциал E .

Величина равновесного потенциала определяется из уравнения Нерста в виде:

$$E = E_0 + \frac{2,3RT \times T}{n \times F} \times \lg \frac{(\text{окислит.})}{(\text{восстанов.})}$$

где F – постоянная Фарадея (96493 Кл);

R – универсальная газовая постоянная.

(окислит.) и (восстанов.) – активности окисленной и восстановленной форм. Член $2,3 RT/nF$ называется коэффициентом Нернста и определяет электродный потенциал. Этот коэффициент, величина которого изменяется в зависимости от температуры, составляет 59,16 мВ при 25 °С. Потенциал электрода нельзя измерить непосредственно, а можно определить только разность потенциалов между двумя электродами. Поэтому измеряют разность потенциалов между металлическим (индикаторным) электродом и электродом сравнения, потенциал которого постоянен и принимается за точку отсчета. Наиболее часто в качестве электрода сравнения используется каломельный электрод, который состоит из стеклянного корпуса заполненного насыщенным раствором хлорида калия. Нижний конец стеклянного корпуса закрыт диафрагмой из пористого керамического материала, которая обеспечивает непосредственный контакт с исследуемым раствором, создавая, таким образом, электрическую цепь. В стеклянном корпусе размещается собственно элемент сравнения, который состоит из ртути, находящийся в контакте с хлоридом ртути: *Hg/Hg₂Cl₂/насыщенный раствор KCl*. Равновесие каломельного электрода определяется реакцией: $Hg + 2 Cl \leftrightarrow Hg_2Cl_2 + 2e$. Его потенциал, составляющий $E = E_0 - 0,058 \lg [Cl]$ для насыщенного раствора хлорида калия составляет 244,5 мВ при 25 °С по сравнению с нормальным водородным электродом [33].

ГЛАВА 3. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ

§ 1. Магнитный неразрушающий контроль

Магнитная дефектоскопия представляет собой комплекс методов неразрушающего контроля, применяемых для обнаружения дефектов в ферромагнитных металлах (железо, никель, кобальт и ряд сплавов на их основе). К дефектам, выявляемым магнитным методом, относят такие дефекты как: трещины, волосовины, неметаллические включения, несплавления, флокены. Выявление дефектов возможно в том случае, если они выходят на поверхность изделия или залегают на малой глубине (не более 2-3 мм).

Магнитные методы основаны на изучении магнитных полей рассеяния вокруг изделий из ферромагнитных материалов после намагничивания. В местах расположения дефектов наблюдается перераспределение магнитных потоков и формирование магнитных полей рассеяния. Для выявления и фиксации потоков рассеяния над дефектами используются различные методы.

Наиболее распространенным методом магнитной дефектоскопии является магнитопорошковый метод. При использовании метода магнитопорошковой дефектоскопии (МПД) на намагниченную деталь наносится магнитный порошок или магнитная суспензия, представляющая собой мелкодисперсную взвесь магнитных частиц в жидкости. Частицы ферромагнитного порошка, попавшие в зону действия магнитного поля рассеяния, притягиваются и оседают на поверхности вблизи мест расположения несплошностей. Ширина полосы, по которой происходит оседание магнитного порошка, может значительно превышать реальную ширину дефекта. Вследствие этого даже очень узкие трещины могут фиксироваться по осевшим частицам порошка невооруженным глазом. Регистрация полученных индикаторных рисунков проводится визуально или с помощью устройств обработки изображения [34].

§ 2. Электрический неразрушающий контроль

Первичными информативными параметрами эл. поля служат потенциал и ёмкость. Рассмотрим суть электрических методов на примере электропотенциального метода, основанного на регистрации и анализе падения потенциала. Если к телу из металла приложить электрическое напряжение, то в нём возникнет электрическое поле, причём точки с одинаковым потенциалом образуют эквипотенциальные линии. В местах дефектов возникнет падение напряжения, которое можно измерить с помощью электродов и сделать выводы о характере и масштабе повреждений. Приборами регистрируется поперечная составляющая вектора плотности тока, которая в бездефектном участке изделия отсутствует. Кроме электропотенциального метода, применяемого для контроля качества проводниковых материалов, используют следующие электрические методы:

- ёмкостной (контроль полупроводников и диэлектриков);
- термоэлектрический (контроль химического состава материала);
- электронной эмиссии;
- электроискровой;
- электростатического порошка (метод схож с магнитопорошковым).

Данные методы позволяют определять:

- дефекты различных материалов,
- измерять толщины покрытий и слоев,
- сортировать металлы по маркам,
- контролировать диэлектрические или полупроводниковые материалы.

Недостатками перечисленных методов электрического НК являются:

- необходимость контакта с объектом контроля,
- жесткие требования к чистоте поверхности изделия,
- трудности автоматизации процесса измерения,
- зависимость результатов измерения от состояния окружающей среды.

Создание в контролируемом объекте электрического поля возможно воздействием на него спектростатического поля, (поля постоянного или переменного стационарного тока).

В качестве источника поля в электроемкостном методе контроля (ЭМК) применяют электрический конденсатор, который является одновременно и первичным электроёмкостным преобразователем (ЭП), так как осуществляет преобразование физических и геометрических характеристик объекта контроля в электрический параметр.

«Емкостные» свойства ЭП, и диэлектрические потери являются первичными информативными параметрами ЭМК. (Наиболее целесообразно использовать емкость ЭП и тангенс угла потерь).

Информативность ЭМК определяется зависимостью первичных информативных параметров ЭП от электрических характеристик (например, диэлектрической проницаемости и коэффициента диэлектрических потерь) и геометрических размеров объекта контроля.

Косвенным путем с помощью ЭМК можно определять и другие физические характеристики материала:

- плотность,
- содержание компонентов в гетерогенных системах,
- влажность,
- степень полимеризации и старения,
- механические параметры,
- радиопрозрачность и пр.

К наиболее информативным геометрическим параметрам объекта контроля следует отнести:

- толщину пластин, оболочек и диэлектрических покрытий на проводящем и непроводящем основаниях,
- поперечные размеры линейно-протяженных проводящих и диэлектрических изделий (нитей, стержней, лент, прутков),
- локализацию проводящих и диэлектрических включений и др.

По назначению электроемкостные методы контроля могут быть классифицированы на три группы:

- измерение параметров состава и структуры материала,
- определение геометрических размеров объекта контроля,
- контроль влажности.

Влажность измеряется с помощью влагомеров. Выделение этого метода в отдельную группу объясняется, наиболее широким применением ЭМК для контроля влажности.

Для контроля размеров поперечного сечения линейно-протяжных изделий (например, проволоки, ленты, полосы, фольги, прутков и пр.) применяют проходные ЭП.

Их работа основана на измерении полной или частичной емкости.

Для контроля твердых дисперсных (сыпучих) материалов ЭП выполняют в виде сосуда, заполняемого контролируемой средой, или в виде преобразователя, погружаемого в эту среду.

Контролируемыми параметрами в данном случае являются степень дисперсности среды, физико-механические параметры частиц (например, их состав, влажность), состав полидисперсных сред.

Приборы для измерения состава и структуры материалов

Принцип действия этих приборов основан на определении исследуемых характеристик состава и структуры материала по его электрическим параметрам (диэлектрической проницаемости и коэффициенту диэлектрических потерь).

Для измерения первичных информативных параметров ЭП может быть

использована любая схема для измерения параметров конденсаторов.

В настоящее время созданы приборы для измерения толщины неметаллических покрытий (например, лакокрасочных, пластмассовых и др.) на проводящей основе независимо от электрических свойств покрытия и основания материала.

Эти приборы, по существу, измеряют расстояние между накладным ЭП и проводящей поверхностью. Диапазоны измерения толщин покрытий: 0–10, 0–30 и 0–100 мкм (шкала линейная).

Имеются приборы, в которых электроды ЭП, выполненные в виде плоскопараллельного конденсатора, закреплены неподвижно. Изменение толщины измеряемой пластины или ленты, находящейся между электродами ЭП, вызывает изменение распределения толщины компонентов двухслойного плоского конденсатора и, следовательно, изменение емкости ЭП.

Электропотенциальные приборы

Работа электропотенциальных приборов основана на прямом пропускании тока через контролируемый участок и измерении разности потенциалов на определенном участке или регистрации искажения электромагнитного поля, обусловленного обтеканием дефекта током.

Приборы, основаны на измерении разности потенциалов. При пропускании через электропроводящий объект тока в объекте создается электрическое поле.

Геометрическое место точек с одинаковым потенциалом составляет эквипотенциальные линии.

На рисунке показано распределение эквипотенциальных линий при отсутствии и наличии дефекта.

Такой метод положен в основу работы дефектоскопов для обнаружения усталостных трещин в изделиях сложного профиля.

Разность потенциалов зависит от трех факторов:

- удельной электрической проводимости,
- геометрических размеров (например, толщины),
- наличия поверхностных трещин.

При пропускании переменного тока разность потенциалов будет зависеть и от магнитной проницаемости

В приборах имеется четыре электрода. С помощью двух из них (токопроводящих) к контролируемому участку подводится ток. Два электрода – измерительные, с их помощью измеряют разность потенциалов на определенном расстоянии (обычно не более 2 мм), по которой судят о глубине обнаруженной трещины.

Правильный выбор конструктивных параметров преобразователя (расстояние между токовым и измерительным электродами) определяет верхний предел измерения по глубине h и точность измерений глубины.

Основное назначение электропотенциальных приборов – измерение глубины трещин, обнаруженных другими методами НК.

Электропотенциальный метод с использованием четырех электродов является единственным методом, который позволяет осуществить простое измерение глубины (до 100-120 мм) поверхностных трещин.

Но также этот метод применяют для измерения толщины стенок деталей, для изучения анизотропии электрических и магнитных свойств.

Применение измерителей глубины трещин совместно с другими методами контроля, например магнитопорошковым или капиллярным позволяет повысить эффективность неразрушающих методов обнаружения и оценки трещин, особенно усталостных, возникающих в процессе эксплуатации.

Наиболее эффективно применение приборов для изучения кинетики развития усталостных трещин, когда важное значение приобретает не только фиксирование момента их зарождения и регистрация их протяженности, но и фронт развития внутрь

испытываемого изделия.

Приборы применяют и для сдаточного контроля расслоений в толстолистовом металле в процессе обрезки поперечных и продольных кромок.

Термоэлектрические приборы

Приборы неразрушающего контроля, основанные на термоэлектрическом методе, находят применение:

- при сортировке деталей по маркам сталей,
- для экспресс-анализа стали и чугуна непосредственно в ходе плавки и в слитках,
- определения толщин гальванических покрытий,
- измерения глубины закаленного слоя,
- исследования процессов усталости металла.

Источником информации о физическом состоянии материала при термоэлектрическом методе неразрушающего контроля является термо-ЭДС, возникающая в цепи, состоящей из пары электродов (горячего и холодного) и контролируемого металла.

Обработка информации может производиться или по схеме прямого преобразования или по дифференциальной схеме.

Контролируемый образец помещают на площадку холодного электрода. К контролируемой поверхности прикасаются горячим электродом, нагреваемым элементом. В месте контакта горячего электрода возникает термо-ЭДС, и ток начинает протекать в цепи, в которую включен индикаторный прибор.

При работе прибора по дифференциальной схеме к холодным электродам, на которых размещены образец из известной марки стали и контролируемая деталь, подключен индикаторный прибор.

К этим деталям одновременно прикасаются горячим электродом — щупом 2 и, наблюдая за показаниями индикаторного прибора, судят о принадлежности контролируемой детали к марке стали образца.

Регистрация результатов контроля возможна тремя способами:

- по углу отклонения стрелки индикаторного прибора,
- по изменению знака термо-ЭДС,
- по индикации нулевого показания.

Для крупносерийного производства с установившейся номенклатурой марок материала можно воспользоваться опытом составления сводных таблиц используемых материалов.

Электроискровые, трибоэлектрические и электростатические приборы

Для контроля сплошности диэлектрических покрытий (эмаль, стекло, эпоксидная смола) на внутренней поверхности труб применяют электроискровые приборы.

Работа основана на электроискровом пробое дефектных мест в диэлектрическом покрытии высоким выпрямленным напряжением.

Контроль осуществляется с помощью сменных электроискровых головок вставленных в трубу на металлической штанге.

Для контроля диэлектрических материалов и композиции на их основе применяют импульсные высокочастотные дефектоскопы, использующие электромагнитные поля высокой напряженности (эффект Кирлиан) [35].

§ 3. Вихретоковый неразрушающий контроль

Вихретоковый метод контроля основан на анализе взаимодействия внешнего электромагнитного поля с электромагнитным полем вихревых токов, наводимых возбуждающей катушкой в электропроводящем объекте контроля (ОК) этим полем. В качестве источника электромагнитного поля чаще всего используется индуктивная катушка (одна или несколько), называемая вихретоковым преобразователем (ВТП). Синусоидальный (или импульсный) ток, действующий в катушках ВТП, создает электромагнитное поле, которое возбуждает вихревые токи в электромагнитном объекте. Электромагнитное поле вихревых токов воздействует на катушки преобразователя, наводя в них ЭДС или изменяя их полное электрическое сопротивление. Регистрируя напряжение на катушках или их сопротивление, получают информацию о свойствах объекта и о положении преобразователя относительно его. Особенность вихретокового контроля в том, что его можно проводить без контакта преобразователя и объекта. Их взаимодействие происходит на расстояниях, достаточных для свободного движения преобразователя относительно объекта (от долей миллиметров до нескольких миллиметров). Поэтому этими методами можно получать хорошие результаты контроля даже при высоких скоростях движения объектов.

Вихретоковый метод применяется в основном для контроля качества электропроводящих объектов: металлов, сплавов, графита, полупроводников и т. д. Приборы и установки, реализующие вихретоковый метод, широко используются для обнаружения несплошностей материалов (дефектоскопия и дефектометрия), контроля размеров ОК и параметров вибраций (толщинометрия и виброметрия), определения физико-механических параметров и структурного состояния (структуроскопия), обнаружения электропроводящих объектов (металлоискатели) и для других целей. Объектами вихретокового контроля могут быть электропроводящие прутки, проволока, трубы, листы, пластины, покрытия, в том числе многослойные, железнодорожные рельсы, корпуса атомных реакторов, шарики и ролики подшипников, крепежные детали и многие другие промышленные изделия.

Дефектоскопы, реализующие вихретоковый метод, предназначены для обнаружения различных трещин, расслоений, закатов, раковин, неметаллических включений и т. д.

Толщиномеры, основанные на вихретоковом методе, применяются для контроля толщины электропроводящих листов, пленок, пластин, покрытий на них, стенок труб, цилиндрических и сферических баллонов и т. д. В частности, толщиномер ВТ-201, имеющий накладной ВТП, предназначен для измерения толщины неметаллических покрытий (краска, эмаль, пластик и т. д.) на металлическом основании (алюминий, медь, титан). Толщиномер листов ВТ-501, имеющий экранный вихретоковый преобразователь, предназначен для контроля толщины листов цветных металлов [36].

§ 4. Радиоволновый неразрушающий контроль

Радиоволновые методы основаны на регистрации параметров электромагнитных волн радиодиапазона, взаимодействующих с КО. Обычно используются волны сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона длиной 1-100 мм для контроля изделий из материалов, где радиоволны затухают не очень сильно: диэлектрики (пластмасса, керамика, стекловолокно), магнитодиэлектрики (ферриты), полупроводники, тонкостенные металлические объекты.

По первичному информативному параметру различают следующие СВЧ-методы: амплитудный, фазовый, амплитудно-фазовый, геометрический, временной, спектральный, поляризационный, голографический. Область применения СВЧ-методов радиоволнового вида неразрушающего контроля приведен в таблице 1 и в ГОСТ 23480-79 [27].

Таблица 1. Радиоволновые методы неразрушающего контроля [37]

Название метода	Область применения	Факторы, ограничивающие область применения	Контролируемые параметры	Чувствительность	Погрешность
Амплитудный	Толщинометрия полуфабрикатов, изделий из радиопрозрачных материалов	Сложная конфигурация. Изменение зазора между антенной преобразователя и поверхностью контроля.	Толщина до 100 мм	1 – 3 мм	5%
	Дефектоскопия полуфабрикатов, изделий и конструкций из диэлектрика		Дефекты: трещины, расслоения, недопрессовки	Трещины более 0,1 - 1 мм	
Фазовый	Толщинометрия листовых материалов и полуфабрикатов, слоистых изделий и конструкций из диэлектрика.	Волнистость профиля или поверхности объекта контроля при шаге менее 10L. Отстройка от влияния амплитуды сигнала	Толщина до 0,5 мм	5 – 3 мм	1%
	Контроль «электрической» (фазовой) толщины		Толщина до 0,5 мм	0,1 мм	
Амплитудно-фазовый	Толщинометрия материалов, полуфабрикатов, изделий и конструкций из диэлектриков, контроль изменения толщины	Неоднозначность отсчета при изменении толщины более 0,5А,Е Изменение диэлектрических свойств материала объектов контроля величиной более 2%. Толщина более 50 мм	Толщина 0 – 50 мм	0,05 мм	±0,1 мм
Амплитудно-фазовый	Дефектоскопия слоистых материалов и изделий из диэлектрика и полупроводника толщиной до 50 мм	Изменение зазора между антенной преобразователя и поверхностью объекта контроля	Расслоения, включения, трещины, изменения плотности, неравномерное распределение составных компонентов	Включения порядка 0,05А,Е. Трещины с раскрывом порядка 0,05 мм. Разноплотность порядка 0,05 г/см ³	

Геометрический	Толщинометрия изделий и конструкций из диэлектриков: контроль абсолютных значений толщины, остаточной толщины	Сложная конфигурация объектов контроля; непараллельность поверхностей. Толщина более 500 мм	Толщина 0 -500 мм	1,0 мм	3-5%
	Дефектоскопия полуфабрикатов и изделий: контроль раковин, расслоений, инородных включений в изделиях из диэлектрических материалов	Сложная конфигурация объектов контроля	Определение глубины залегания дефектов в пределах до 500 мм	1,0 мм	1 -3%
Временной	Толщинометрия конструкций и сред, являющихся диэлектриками	Наличие «мертвой» зоны. Наносекундная техника. Применение генераторов мощностью более 100 мВт	Толщина более 500 мм	5 – 10 мм	5%
	Дефектоскопия сред из диэлектриков		Определение глубины залегания дефектов в пределах до 500 мм	5 – 10 мм	5%
Спектральный	Дефектоскопия полуфабрикатов и изделий из радиопрозрачных материалов	Стабильность частоты генератора более 10-6 . Наличие источника магнитного поля. Сложность создания чувствительного тракта в диапазоне перестройки частоты более 10%	Изменения в структуре и физико-химических свойствах материалов объектов контроля, включения	Микродефекты и микронеоднородности значительно меньше рабочей длины волны	-
Поляризационный	Дефектоскопия полуфабрикатов, изделий и конструкций из диэлектрических материалов.	Сложная конфигурация. Толщина более 100 мм.	Дефекты структуры и технологии, вызывающие анизотропию свойств материалов (анизотропия, механические и	Дефекты площадью более 0,5 – 1,0 см ²	-

			термические напряжения, технологические нарушения упорядоченности структуры)		
Голографический	Дефектоскопия полуфабрикатов, изделий и конструкций из диэлектрических и полупроводниковых материалов с созданием видимого (объемного) изображения	Стабильность частоты генератора более 10-6. Сложность создания опорного пучка или поля с равномерными амплитудно-фазовыми характеристиками. Сложность и высокая стоимость аппаратуры			

§ 5. Тепловой неразрушающий контроль

Неразрушающий контроль — контроль свойств и параметров объекта, при котором не должна быть нарушена пригодность объекта к использованию и эксплуатации.

Виды и методы неразрушающего контроля классифицируют на основе физических явлений (процессов), которые несут информацию о состоянии контролируемого объекта и используются для обнаружения дефектов, повреждений и других отклонений.

Тепловой контроль основан на измерении, мониторинге и анализе температуры контролируемых объектов. Основным условием применения теплового контроля является наличие в контролируемом объекте тепловых потоков. Процесс передачи тепловой энергии, выделение или поглощение тепла в объекте приводит к тому, что его температура изменяется относительно окружающей среды. Распределение температуры по поверхности объекта является основным параметром в тепловом методе, так как несет информацию об особенностях процесса теплопередачи, режиме работы объекта, его внутренней структуре и наличии скрытых внутренних дефектов. Тепловые потоки в контролируемом объекте могут возникать по различным причинам.

Активный метод теплового контроля используется, если в процессе эксплуатации контролируемый объект не подвергается достаточному тепловому воздействию (например детали из композиционных материалов, объекты искусства, настенные фрески), либо измерение температуры объекта в процессе эксплуатации технически невозможно (лопасти вертолета). Активный метод теплового контроля предполагает нагрев объекта специальными внешними источниками энергии для создания тепловых потоков в во время контроля. Активный метод применяется преимущественно для неразрушающего контроля материалов и изделий.

Пассивный метод теплового контроля не нуждается во внешнем источнике теплового воздействия, тепловое поле в объекте контроля возникает при его эксплуатации или изготовлении. При пассивном контроле может использоваться как постоянно действующее естественное тепловое нагружение объекта (стена здания или холодильника, разделяющая теплое и холодное помещения, работающий электродвигатель, контактные электрические соединения под нагрузкой и т.д.) так и переходные тепловые процессы (диагностика кровли здания, контроль авиационных сотовых панелей, поиск зон отслоения штукатурки от стен и т.д.)

Тепловизионная техническая диагностика с использованием пассивного метода

получила широкое распространение в энергетике, строительстве и промышленности. Основное преимущество метода — контроль объектов без вывода из эксплуатации и без какого-либо воздействия на них. Очевидно, что успешному внедрению теплового метода контроля способствует развитие средств измерений, в основном тепловизионной техники. Доля задач теплового контроля, решаемая с помощью тепловизоров настолько велика, что часто употребляется термин тепловизионный контроль.

Применение тепловизоров не ограничивается задачами неразрушающего контроля. Этот замечательный инструмент для визуализации тепловых полей и дистанционного измерения температуры нашел применение в военной технике, навигации, медицине, системах безопасности и охраны, противопожарном деле, экологии [38].

§ 6. Оптический неразрушающий контроль

Визуально оптический метод контроля – это осмотр и исследования, при которых используются оптические средства контроля. Объекты изучаются на наличие повреждений, дефектов и приобретенных аномалий.

Оптический метод является видом неразрушающего контроля. Неразрушающий контроль (НК) – анализ и исследования каких-либо физических объектов, который не нарушает пригодность объекта к его дальнейшему использованию.

Оптический неразрушающий контроль

Оптический контроль основан на отражении света от исследуемого объекта, и дальнейший анализ результатов обследования. Для НК используются оптические приборы, с помощью которых пользователь получает видимую картину и изображение исследуемого участка. Принцип проведения исследований заключается в том, чтобы сохранить целостность и нерушимость обследуемого объекта.

Где и для каких задач применяется визуальный оптический метод контроля?

Любые конструкции, материалы и детали под действием переменных нагрузок/давлений изнашиваются и частично утрачивают прежнее состояние. По характеру возникновения повреждения подразделяются на следующие категории:

Физико-механические – изменения, происходящие в результате климатических условий, погодных явлений, под действием температур. Сюда относятся коррозионные образования, ржавление, эрозия, адсорбция.

Механические – изменения, образующиеся в результате старения, изнашивания. Это микротрещины, глубокие царапины, усталостные изменения, деформации различного типа, заусенцы, расслаивания.

Смешанные – когда присутствуют несколько типов повреждений.

Цель метода

Целью оптического неразрушающего контроля является выявление недостатков для их оперативного устранения.

Кроме этого, метод используется при выполнении технологических процессов (изготовление заготовок, сварка и т. д.).

Технология позволяет продлить срок службы материалов, деталей и пр.

Объекты контроля

Объектами контроля могут быть пленки и покрытия, материалы и конструкции, основания и поверхности, здания и технологические линии, механически обработанные заготовки и детали, системы и их узлы, сварные швы и соединения.

Достоинства метода

Достоинства данного метода заключаются в простоте анализа, относительной несложности используемого оборудования и малых трудозатратах.

Приборы оптического контроля

Какие приборы применяются для визуального оптического контроля:

Лупа – увеличивающий прибор, с помощью которого отслеживаются и измеряются трещины на поверхностях любого типа и основаниях. Лупы могут быть с подсветкой и без

них; классифицируются по параметру увеличения, размерам и форме корпуса. Применяются для контроля мелких объектов.

Микроскоп – устройство, благодаря которому контролер имеет возможность отследить наличие трещин/микротрещин, исследовать дефекты и чистоту поверхностей. Предлагаются в нескольких вариантах: портативный – для локального исследования (на месте); цифровой – с возможностью подключения к персональному компьютеру. Последний комплектуется камерой, подсветкой и ПО.

УФ – приборы: набор для ультрафиолетового исследования на наличие органических жиров и щелочных загрязнений; УФ-фонари для подсветки.

Приборы для визуально оптического метода контроля подбираются и назначаются с учетом площади или размеров исследуемого объекта, и его технических особенностей. Способ оптического НК является самым простым из остальных, но высокоэффективным и информативным [39].

§ 7. Радиационный неразрушающий контроль

Радиационные методы контроля основаны на регистрации и анализе ионизирующего излучения при его взаимодействии с контролируемым изделием. Наиболее часто применяются методы контроля прошедшим излучением, основанные на различном поглощении ионизирующих излучений при прохождении через дефект и бездефектный участок сварного соединения. Интенсивность прошедшего излучения будет больше на участках меньшей толщины или меньшей плотности, в частности в местах дефектов – несплошностей или неметаллических включений.

Методы радиационного контроля классифицируются прежде всего по виду (и источнику) ионизирующего излучения и по виду детектора ионизирующего излучения.

Ионизирующим называют излучение, взаимодействие которого со средой приводит к образованию электрических зарядов. Так как ионизирующее излучение, состоящее из заряженных частиц, имеет малую проникающую способность, то для радиационного контроля сварных соединений обычно используют излучение фотонов или нейтронов. Наиболее широко используется рентгеновское излучение (X-лучи). Это фотонное излучение с длиной волны $6 \cdot 10^{-13} \dots 1 \cdot 10^{-9}$ м. Имея ту же природу, что и видимый свет, но меньшую длину волны (у видимого света $4 \dots 7 \cdot 10^{-7}$ м), рентгеновское излучение обладает высокой проникающей способностью и может проходить через достаточно большие толщины конструкционных материалов. При взаимодействии с материалом контролируемого изделия интенсивность рентгеновского излучения уменьшается, что и используется при контроле. Рентгеновское излучение обеспечивает наибольшую чувствительность контроля.

Получают рентгеновское излучение в рентгеновских трубках. Испускаемые с накаливаемого катода электроны под действием высокого напряжения разгоняются в герметичном баллоне, из которого откачан воздух, и попадают на анод. При торможении электронов на аноде их энергия выделяется в виде фотонов различной длины волны, в том числе и рентгеновских. Чем больше ускоряющее напряжение, тем больше энергия образующихся фотонов и их проникающая способность.

Существуют различные схемы и большое количество марок рентгеновских аппаратов, как стационарных, так и переносных. В последнее время все большее распространение получают малогабаритные импульсные аппараты, позволяющие при малой мощности за счет малого времени импульса (1...3 мкс) при сравнительно большом токе (100...200 А) просвечивать достаточно большие толщины.

Другим распространенным видом ионизирующего излучения, используемым при контроле сварных соединений, является γ -излучение.

Это фотонное излучение с длиной волны $1 \cdot 10^{-13} \dots 4 \cdot 10^{-12}$ м, возникающее при распаде радиоактивных изотопов, источником γ -излучения при радиационном контроле обычно являются радиоактивные изотопы тулия, иридия, цезия, кобальта: ^{170}Tm , ^{192}Ir ,

^{137}Cs , ^{60}Co и др. Источники γ -излучения компактны и не требуют больших затрат электроэнергии (только на освещение и, возможно, на перемещение радиоактивного изотопа в рабочее положение и обратно). Однако γ -излучение более опасно для человека и, в отличие от рентгеновского, не может быть выключено. Проникающая способность γ -излучения выше, чем рентгеновского, поэтому могут просвечиваться изделия большей толщины, но чувствительность контроля при этом ниже, различие между дефектными и бездефектными участками менее заметно. Поэтому область применения γ -дефектоскопии - контроль изделий большой толщины (малые дефекты в этом случае менее опасны), контроль в монтажных и полевых условиях, в частности - трубопроводов и крупногабаритных резервуаров, просвечивание изделий сложной формы, если разместить рентгеновский аппарат нельзя.

Гораздо реже (при контроле изделий еще большей толщины) используется тормозное излучение высоких энергий (1...100 МэВ, в то время как энергия рентгеновских фотонов не превышает 0,5 МэВ) с длиной волны $1 \cdot 10^{-16}$... $1 \cdot 10^{-12}$ м, обладающее еще большей проникающей способностью. Такое излучение получают при бомбардировке мишеней электронами, ускоренными в линейных или циклических ускорителях: микротронах, бетатронах. Поэтому контроль с использованием тормозного излучения высоких энергий называют бетатронной дефектоскопией. О возможностях этого метода можно судить по таким данным: излучение с энергией 35 МэВ позволяет просвечивать сплавы на основе железа толщиной до 450 мм или сплавы на основе алюминия толщиной до 1800 мм.

Для контроля изделий из тяжелых элементов, для контроля наличия соединений водорода, бора, лития и других легких элементов в капсулах из тяжелых элементов, а также при контроле радиоактивных изделий используют нейтронное излучение, которое получают в ядерных реакторах либо с использованием радиоизотопных источников.

В зависимости от методов детектирования (обнаружения и регистрации) ионизирующего излучения различают радиографию, при которой фиксирование изображения внутренней структуры изделия происходит на пленке или бумаге, радиоскопию (изображение наблюдается на экране) и радиометрию (регистрируются электрические сигналы). Радиография получила наибольшее распространение с связи с простотой, наглядностью и документальным подтверждением результатов контроля. При радиографическом контроле для регистрации интенсивности прошедшего через металл излучения применяют радиографическую пленку или фотобумагу (метод прямой экспозиции), металлические активируемые экраны или заряженные полупроводниковые пластины (метод переноса изображения). Более распространен метод прямой экспозиции. При нем могут использоваться все рассмотренные виды ионизирующих излучений. Оптическая плотность почернения радиографической пленки или фотобумаги зависит от дозы ионизирующего излучения, она больше на местах, перекрытых менее плотными участками контролируемого объекта. Поэтому такие дефекты, как поры, трещины, непровары, а также шлаковые включения, будут выглядеть на радиографической пленке в виде темных пятен соответствующей формы. Включения более плотные, чем основной металл (например, вольфрамовые при сварке алюминия неплавящимся электродом), будут на радиограммах иметь вид светлых пятен. Для лучшего выявления дефекта направление излучения должно по возможности совпадать с направлением его максимального размера.

Просвечивание стыковых швов обычно проводят перпендикулярно поверхности либо по направлению разделки кромок, так как возможно образование дефектов по линии сплавления. При контроле угловых швов направление просвечивания выбирают по биссектрисе угла либо по направлению разделки кромок. При контроле сварных соединений труб и коробчатых конструкций наилучшим вариантом является размещение источника излучения внутри изделия, так как в этом случае, во-первых, появляется возможность панорамного просвечивания за одну экспозицию, а во-вторых, стенки изделия ослабляют поток ионизирующего излучения в окружающую среду. При

невозможности помещения источника излучения внутри просвечивание проводят снаружи, в том числе через две стенки под углом к оси шва во избежание наложения изображений швов друг на друга. Лишь около 1 % фотонов ионизирующего излучения, проходящих через пленку, взаимодействуют с ней. Поэтому для повышения чувствительности контроля и ускорения просвечивания используют усиливающие флуоресцентные или металлические экраны из фольги тяжелых металлов (чаще свинца), наклеенной на гибкий пластик.

Флуоресцентные экраны представляют собой пластмассовую или картонную подложку, на которую нанесен слой люминофора – вещества, светящегося под воздействием ионизирующего излучения. Они используются со специальными пленками, чувствительными к видимому ультрафиолетовому и инфракрасному излучениям. Наименьшие экспозиции получаются при использовании флуоресцентных экранов, а наилучшая чувствительность – при использовании металлических экранов.

Радиографические пленки характеризуются чувствительностью к излучению и контрастностью. Чем больше чувствительность пленки, тем выше производительность контроля. Чем выше контрастность пленки, тем выше чувствительность контроля. Поэтому высококонтрастные пленки применяют при просвечивании ответственных изделий, а также легких металлов и деталей малой толщины.

Выявляемость дефектов при радиографическом контроле зависит также от резкости изображения. Причинами нерезкости могут быть образование в эмульсионном слое пленки фотоэлектронов (внутренняя нерезкость), рассеяние излучения в материале изделия (особенно при просвечивании изделий большой толщины), смещение или колебания относительного расположения источника, изделия и детектора (устраняются жестким закреплением) и отличие реальной формы источника излучения от точечной (геометрическая нерезкость). Для уменьшения геометрической нерезкости применяют источники излучения с возможно меньшим размером фокусного пятна, максимально приближают пленку к контролируемому изделию и увеличивают фокусное расстояние (от источника излучения до пленки).

Подготовка к просвечиванию при радиографии заключается в предварительном осмотре сварного соединения и очистке его от шлака, масла и других загрязнений. Наружные дефекты удаляют. Участки шва маркируют с помощью свинцовых знаков, либо помечают пленку или флуоресцентные экраны. На поверхность изделия вблизи контролируемого шва устанавливаются эталоны чувствительности, чаще всего – канавочный: пластинка с канавками переменной глубины и ширины.

Время просвечивания определяется по номограммам экспозиции, которые обычно строят для каждого материала в зависимости от его толщины, энергии излучения (в частности, напряжения на аноде рентгеновской трубки), фокусного расстояния; типа применяемой пленки и усиливающих экранов.

Метод переноса изображения применяется сравнительно редко: при контроле радиоактивных изделий и при ксерорадиографии.

При радиографии радиоактивных изделий используют в качестве излучения нейтроны, а в качестве детектора – металлические активированные экраны, которые активируются в нейтронном потоке и не чувствительны к γ -излучению. Затем скрытое изображение переносят на радиографическую пленку, прикладывая ее к металлическому экрану.

Ксерорадиография позволяет исключить применение радиографической пленки. При этом достигается повышение производительности контроля за счет исключения трудоемкой фотообработки, а также уменьшение затрат в связи с исключением расхода серебра, входящего в состав пленки. В качестве детектора при ксерорадиографии используют специальные ксерорадиографические пластины, состоящие из проводящей подложки (алюминия, латуни, стекла или бумаги с проводящим покрытием), на которую нанесено полупроводниковое покрытие (чаще всего селеновое). В качестве источника

излучения в основном используют рентгеновские аппараты, реже - радиоизотопные источники тормозного или γ -излучения. При ксерорадиографии заряжают ксерорадиографическую пластину с помощью коронного разряда и помещают в светонепроницаемую кассету. В процессе просвечивания селен становится проводником, происходит утечка заряда. Чем больше интенсивность прошедшего излучения, тем меньше остаточный заряд. Затем на пластинку наносят красящее вещество. Краситель переносят на бумагу контактным, способом, закрепляют на ней ацетоном или другим растворителем. Время контроля по сравнению с обычной радиографией уменьшается в десятки раз. Одна ксерорадиографическая пластина может использоваться до 1000 раз.

Радиоскопия основана на просвечивании контролируемых объектов ионизирующим излучением, преобразовании прошедшего излучения в светотеневое или электронное изображение с последующим усилением, передачей и анализом изображения на экране оптического устройства или телевизионного приемника. Применение телевизионных систем обеспечивает радиационную безопасность персонала, позволяет усиливать яркость и контрастность и изменять масштаб изображения.

В качестве источника ионизирующего излучения при радиоскопии чаще применяют рентгеновские аппараты, реже линейные и циклические ускорители, а также радиоизотопные источники большой мощности. Перспективно применение нейтронного излучения, получаемого в ядерных реакторах или генераторах нейтронов.

Радиоскопия позволяет рассмотреть внутреннюю структуру объекта непосредственно в момент просвечивания, при этом сохраняются достоинства радиографии: возможность определения типа, характера и формы дефекта. Малая инерционность преобразования радиационного изображения позволяет за короткое время исследовать объект под различными углами, что повышает вероятность выявления скрытых дефектов. Чувствительность радиоскопии ниже чувствительности радиографии, производительность – выше. В установках для радиоскопии может быть предусмотрена отметка и последующая радиография выявленных дефектных участков.

Радиометрия основана на просвечивании изделия ионизирующим излучением и преобразовании плотности потока или спектрального состава прошедшего излучения в электрический сигнал. В качестве источника излучения применяют в основном радиоизотопы (γ -излучение), ускорители, реже — рентгеновские аппараты и источники нейтронов. В качестве детекторов используют ионизационные камеры, газоразрядные счетчики (пропорциональные и счетчики Гейгера), фиксирующие ионизацию или газовый разряд под действием ионизирующего излучения, а также сцинтилляционные счетчики, основанные на измерении с помощью электронных умножителей интенсивности световых вспышек в люминофорах.

В отличие от радиографического и радиоскопического методов при радиометрии объект просвечивается узким пучком излучения. Если в просвечиваемом изделии будет дефект, то регистрационное устройство отметит изменение интенсивности излучения.

Преимущества радиометрии: высокая чувствительность (выше, чем у радиографического метода), высокая производительность, возможность бесконтактного контроля качества движущегося изделия, что особенно удобно при поточном производстве (возможно осуществление обратной связи с технологическим процессом). Основной недостаток радиометрии: интегрирующие свойства - одновременная регистрация сигнала от дефекта и от изменения толщины изделия. Это затрудняет возможность определения формы, размеров и глубины залегания дефекта - иногда оказывается необходимым снимать или зачищать усиление сварного шва.

Дальнейшим развитием радиографии является радиационная вычислительная томография. В отличие от обычной радиографии объект просвечивается большим количеством источников излучения, прошедшее излучение фиксируется большим количеством детекторов, изделие перемещается по определенной программе, результаты контроля запоминаются и анализируются с помощью ЭВМ, а затем на основе созданной

модели внутренней структуры объекта формируется ее изображение на экране, т.е. обеспечивается наглядность, отсутствующая при обычной радиографии.

С помощью радиационных методов контроля выявляются трещины, непровары, непропаи, включения, поры, подрезы и другие дефекты. Результаты контроля наглядны (кроме обычной радиометрии), поэтому по сравнению с другими методами неразрушающего контроля при радиационном контроле легче определить вид дефекта. Как правило, не требуется высокая чистота поверхности сварных швов и изделий, можно контролировать сравнительно большие толщины.

К недостаткам радиационных методов необходимо прежде всего отнести вредность для человека, в связи с чем требуются специальные меры радиационной безопасности: экранирование, увеличение расстояния от источника излучения и ограничение времени пребывания оператора в опасной зоне. Кроме того, радиационными методами плохо выявляются несплошности малого раскрытия (трещины, непровары), расположенные под углом более $7... 12^\circ$ к направлению просвечивания, метод малоэффективен для угловых швов [40].

§ 8. Акустический неразрушающий контроль

В акустическом методе контроля качества для обнаружения местоположения и размера дефектов используются звуковые волны. Акустический метод может быть применен практически для любого материала. Ультразвуковая дефектоскопия использует звук высокой частоты более одного мегагерца.

Электронное устройство, названное пьезоэлектрическим преобразователем, помещается на поверхность материала, в него через преобразователь направляются ультразвуковые волны. Для лучшего проникновения волн, при акустическом методе контроля качества, требуется обеспечить хороший контакт между преобразователем и поверхностью материала.

Волны посылаются внутрь материала через очень малые промежутки времени. Длительность такого промежутка – от одной до трех микросекунд. Посланная волна проходит сквозь материал, отражается от границ материала и трещин, если они попадают на пути волны. Отраженная волна возвращается обратно в преобразователь. После получения первой волны тут же посылается другая такая же. Этот процесс повторяется примерно 500000 раз в секунду. Во время акустического контроля качества преобразователь передвигается по поверхности. Каждая отраженная волна показывается на дисплее. Также на дисплее отображаются сигналы, отраженные от границ материала и от внутренних дефектов.

Преимущества акустического контроля качества:

- быстрота;
- дает немедленные результаты;
- может быть использован на различных материалах;
- не требуется доступа к обоим сторонам шва.

Недостатки акустического контроля качества:

- требуется хороший контакт преобразователя с поверхностью;
- трудно увидеть дефекты, параллельные звуковому лучу;
- требуется специальный навык для правильной интерпретации данных на дисплее;
- оборудование требует регулярной настройки [41].

§ 9. Неразрушающий контроль, основанный на физическом явлении проникающими веществами

Капиллярный метод контроля (КМК) основан на капиллярном проникновении индикаторных жидкостей в полость несплошностей материала объекта контроля и регистрации образующихся индикаторных следов визуально или с помощью преобразователя. Метод позволяет обнаруживать поверхностные (т.е. выходящие на

поверхность) и сквозные (т.е. соединяющие противоположные поверхности стенки ОК.) дефекты, которые могут быть обнаружены также при визуальном контроле. Такой контроль, однако, требует больших затрат времени, особенно при выявлении слабораскрытых дефектов, когда выполняют тщательный осмотр поверхности с применением средств увеличения. Преимущество КМК в многократном ускорении процесса контроля.

Обнаружение сквозных дефектов входит в задачу методов течеискания. В методах течеискания наряду с другими способами используют КМК, причем индикаторную жидкость наносят с одной стороны стенки ОК, а регистрируют с другой. В этой главе рассмотрен вариант КМК, при котором индикацию выполняют с той же поверхности ОК, с которой наносят индикаторную жидкость. Основными документами, регламентирующими применение КМК, являются ГОСТ 18442 - 80, 28369 - 89 и 24522 - 80.

Процесс капиллярного контроля состоит из следующих основных операций:

а) очистка поверхности 1 ОК и полости дефекта 2 от загрязнений, жира и т. д. путем их механического удаления и растворения. Этим обеспечивается хорошая смачиваемость всей поверхности ОК индикаторной жидкостью и возможность проникновения ее в полость дефекта;

б) пропитка дефектов индикаторной жидкостью. 3. Для этого она должна хорошо смачивать материал изделия и проникать в дефекты в результате действия капиллярных сил. По этому признаку метод называют капиллярным, а индикаторную жидкость – индикаторным пенетрантом или просто пенетрантом (от лат. *penetro* – проникаю, достаю);

в) удаление с поверхности изделия излишков пенетранта, при этом пенетрант в полости дефектов сохраняется. Для удаления используют эффекты диспергирования и эмульгирования, применяют специальные жидкости – очистители;

г) обнаружение пенетранта в полости дефектов. Как отмечено выше, это делают чаще визуально, реже – с помощью специальных устройств – преобразователей. В первом случае на поверхности наносят специальные вещества – проявители, извлекающие пенетрант из полости дефектов за счет явлений сорбции или диффузии. Сорбционный проявитель имеет вид порошка или суспензии.

Пенетрант пропитывает весь слой проявителя (обычно довольно тонкий) и образует следы (индикации) на его наружной поверхности. Эти индикации обнаруживают визуально. Различают яркостный или ахроматический метод у в котором индикации имеют более темный тон по сравнению с белым проявителем; цветной метод, когда пенетрант обладает ярким оранжевым или красным цветом, и люминесцентный метод, когда пенетрант светится под действием ультрафиолетового облучения. Заключительная операция при КМК – очистка ОК от проявителя.

В литературе по капиллярному контролю дефектоскопические материалы обозначают индексами: индикаторный пенетрант – «И», очиститель – «М», проявитель – «П». Иногда после буквенного обозначения следуют цифры в скобках или в виде индекса, означающие особенность применения данного материала.

Основные физические явления, используемые в капиллярной дефектоскопии

Поверхностное натяжение и смачивание. Наиболее важной характеристикой индикаторных жидкостей является их способность к смачиванию материала изделия. Смачивание вызывается взаимным притяжением атомов и молекул (в дальнейшем – молекул) жидкости и твердого тела.

Как известно, между молекулами среды действуют силы взаимного притяжения. Молекулы, находящиеся внутри вещества, испытывают со стороны других молекул в среднем одинаковое действие по всем направлениям. Молекулы же, находящиеся на поверхности, подвергаются неодинаковому притяжению со стороны внутренних слоев вещества и со стороны, граничащей с поверхностью среды.

Поведение системы молекул определяется условием минимума свободной энергии,

т.е. той части потенциальной энергии, которая изотермически может обратиться в работу. Свободная энергия молекул на поверхности жидкости и твердого тела больше, чем внутренних, когда жидкость или твердое тело находятся в газе или вакууме. В связи с этим они стремятся приобрести форму с минимальной наружной поверхностью. В твердом теле этому препятствует явление упругости формы, а жидкость в невесомости под влиянием этого явления приобретает форму шара. Таким образом, поверхности жидкости и твердого тела стремятся сократиться, и возникает давление поверхностного натяжения.

Величину поверхностного натяжения определяют работой (при постоянной температуре), необходимой для образования единицы, площади поверхности раздела двух находящихся в равновесии фаз. Ее часто называют силой поверхностного натяжения, понижая под этим следующее. На границе раздела, сред выделяют произвольную площадку. Натяжение рассматривают как результат действия распределенной силы, приложенной к периметру, этой площадки. Направление сил – по касательной к границе раздела и перпендикулярно периметру. Силу, отнесенную к единице длины периметра, называют силой поверхностного натяжения. Два равноправных определения поверхностного натяжения соответствуют двум применяемым для его измерения единицам: $\text{Дж/м}^2 = \text{Н/м}$.

Для воды в воздухе (точнее, в воздухе, насыщенном испарениями с поверхности воды) при температуре 26°C нормальном атмосферном давлении сила поверхностного натяжения $\sigma = 7,275 \pm 0,025) 10^{-2} \text{ Н/м}$. Это значение уменьшается с увеличением температуры. В различных газовых средах поверхностное натяжение жидкостей практически не изменяется.

Рассмотрим каплю жидкости, лежащую на поверхности: твердого тела. Силой тяжести пренебрегаем. Выделим элементарный цилиндр в точке A , где соприкасаются твердое тело, жидкость и окружающий газ. На единицу длины этого цилиндра действуют три силы поверхностного натяжения: твердое тело – газ $\sigma_{тг}$, твердое тело – жидкость $\sigma_{тж}$ и жидкость – газ $\sigma_{жг} = \sigma$. Когда капля находится в состоянии покоя, равнодействующая проекций этих сил на поверхность твердого тела равна нулю.

Угол θ называют краевым углом смачивания. Если $\sigma_{тг} > \sigma_{тж}$, то он острый. Это значит, что жидкость смачивает твердое тело. Чем меньше θ , тем сильнее смачивание. В пределе $\sigma_{тг} > \sigma_{тж} + \sigma$ отношение $(\sigma_{тг} - \sigma_{тж})/\sigma$ больше единицы, чего не может быть, так как косинус угла всегда по модулю меньше единицы. Предельный случай $\theta = 0$ будет соответствовать полному смачиванию, т.е. растеканию жидкости по поверхности твердого тела до толщины молекулярного слоя. Если $\sigma_{тж} > \sigma_{тг}$, то $\cos \theta$ отрицателен, следовательно, угол θ тупой. Это означает, что жидкость не смачивает твердое тело.

Поверхностное натяжение σ характеризует свойство самой жидкости, а $\sigma \cos \theta$ – смачиваемость этой жидкостью поверхности данного твердого тела. Составляющую силы поверхностного натяжения $\sigma \cos \theta$, «растягивающую» каплю вдоль поверхности, иногда называют силой смачивания. Для большинства хорошо смачивающих веществ $\cos \theta$ близок к единице, например, для границы стекла с водой он равен 0,685, с керосином – 0,90, с этиловым спиртом – 0,955.

Сильное влияние на смачивание оказывает чистота поверхности. Например, слой масла на поверхности стали или стекла резко ухудшает ее смачиваемость водой, $\cos \theta$ становится отрицательным. Тончайший слой масла, иногда сохраняющийся на поверхности ОК и трещин очень мешает применению пенетрантов на водяной основе.

Микрорельеф поверхности ОК вызывает увеличение площади смачиваемой поверхности.

Растворение состоит в распределений молекул растворяемого вещества среди молекул растворителя. В капиллярном методе контроля растворение применяют при подготовке объекта к контролю (для очистки полости дефектов). Растворение газа (обычно воздуха), собравшегося у конца тупикового капилляра (дефекта) в пенетранте,

существенно повышает предельную глубину проникновения пенетранта в дефект.

Для оценки взаимной растворимости двух жидкостей применяют эмпирическое правило, согласно которому «подобное растворяется в подобном». Например, углеводороды хорошо растворяются в углеводородах, спирты – в спиртах и т.д. Взаимная растворимость жидкостей и твердых тел в жидкости, как правило, увеличивается при повышении температуры. Растворимость газов, как правило, уменьшается с повышением температуры и улучшается при повышении давления.

Сорбция (от лат. *sorbeo* – поглощаю) – это физико-химический процесс, в результате которого происходит поглощение каким-либо веществом газа, пара или растворенного вещества из окружающей среды. Различают адсорбцию – поглощение вещества на поверхности раздела фаз и абсорбцию – поглощение вещества всем объемом поглотителя. Если сорбция происходит преимущественно в результате физического взаимодействия веществ, то ее называют физической.

В капиллярном методе контроля для проявления используют главным образом явление физической адсорбции жидкости (пенетранта) на поверхности твердого тела (частиц проявителя). Это же явление вызывает осаждение на дефекте контрастных веществ, растворенных в жидкой основе пенетранта.

Диффузия (от лат. *diffusio* – распространение, растекание) – движение частиц (молекул, атомов) среды, приводящее к переносу вещества и выравнивающее концентрацию частиц разного сорта. В капиллярном методе контроля явление диффузии наблюдается при взаимодействии пенетранта с воздухом, сжатым в тупиковом конце капилляра. Здесь этот процесс неотличим от растворения воздуха в пенетранте.

Важное применение диффузии при капиллярной дефектоскопии – проявление с помощью проявителей типа быстросохнущих красок и лаков. Частицы пенетранта, заключенного в капилляре, входят в контакт с таким проявителем (в первый момент – жидким, а после застывания – твердым), нанесенным на поверхность ОК, и диффундируют через тонкую пленку проявителя к противоположной его поверхности. Таким образом, здесь используется диффузия молекул жидкости сначала через жидкое, а потом через твердое тело.

Процесс диффузии обусловлен тепловым движением молекул (атомов) или их ассоциаций (молекулярная диффузия). Скорость переноса через границу определяется коэффициентом диффузии, который является постоянным для данной пары веществ. Диффузия возрастает с повышением температуры.

Диспергирование (от лат. *dispergo* – рассеиваю) – тонкое размельчение какого-либо тела в окружающей среде. Диспергирование твердых тел в жидкости играет существенную роль при очистке поверхности от загрязнений.

Эмульгирование (от лат. *emulsio* – выдоенный) – образование дисперсной системы с жидкой дисперсной фазой, т.е. диспергирование жидкости. Пример эмульсии – молоко, состоящее из мельчайших капель жира, взвешенных в воде. Эмульгирование играет существенную роль при очистке, удалении, излишков пенетранта, приготовлении пенетрантов, проявителей. Для активизации эмульгирования и сохранения эмульсии в стабильном состоянии применяют вещества-эмульгаторы.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – вещества, способные накапливаться на поверхности соприкосновения двух тел (сред, фаз), понижая ее свободную энергию. ПАВ добавляют в средства для очистки поверхности ОК, вводят в пенетранты, очистители, поскольку, они являются эмульгаторами.

Важнейшие ПАВ растворяются в воде. Их молекулы имеют гидрофобную и гидрофильную части, т.е. смачиваемую и несмачиваемую водой. Проиллюстрируем действие ПАВ при смывании масляной пленки. Обычно вода ее не смачивает и не удаляет. Молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности пленки, ориентируются к ней своими гидрофобными концами, а гидрофильными – к водяной среде. В результате происходит резкое усиление смачиваемости, и жировая пленка смывается.

Суспензия (от лат. *supspensio* – подвешиваю) – грубодисперсная система с жидкой дисперсной средой и твердой дисперсной фазой, частицы которой достаточно крупны и довольно быстро выпадают в осадок или всплывают. Суспензии приготавливают обычно механическим размельчением и размешиванием.

Люминесценция (от лат. *lumen* – свет) – свечение некоторых веществ (люминофоров), избыточное над тепловым излучением, обладающее длительностью 10-10 с и больше. Указание на конечную длительность нужно, чтобы отличать люминесценцию от других оптических явлений, например, от рассеяния света.

В капиллярном методе контроля люминесценцию используют как один из способов контраста для визуального обнаружения индикаторных пенетрантов после проявления. Для этого люминофор, либо растворяют в основном веществе пенетранта, либо само вещество пенетранта является люминофором.

Яркостный и цветовой контрасты в КМК рассматривают с точки зрения возможности глаза человека фиксировать люминесцентное свечение, цветные и темные индикации на светлом фоне. Все данные относят к глазу среднего человека, у которого возможность различать степень яркости объекта называют контрастной чувствительностью. Ее определяют по различимому глазом изменению коэффициента отражения. В цветном методе контроля вводят понятие яркостно-цветового контраста, одновременно учитывающее яркость и насыщенность следа от дефекта, который нужно обнаружить.

Способность глаза различать мелкие объекты, обладающие достаточным контрастом, определяют минимальным углом зрения. Установлено что объект в виде полосы (темной, цветной или люминесцирующей) глаз способен заметить с расстояния 200 мм при ее минимальной ширине более 5 мкм. В рабочих условиях различают объекты на порядок больше – шириной 0,05 ... 0,1 мм.

Процессы капиллярной дефектоскопии

Заполнение сквозного макрокапилляра. Расстрим хорошо известный из курса физики опыт: капиллярная трубка диаметром $2r$ вертикально погружена одним концом в смачивающую жидкость. Под действием сил смачивания жидкость в трубке поднимется на высоту над поверхностью. Это явление капиллярного впитывания. Силы смачивания действуют на единицу длины окружности мениска. Суммарная их величина $F_k = \sigma \cos \theta 2\pi r$. Этой силе противодействует вес столба $\rho g \pi r^2 l$, где ρ – плотность, а g – ускорение силы тяжести. В состоянии равновесия $\sigma \cos \theta 2\pi r = \rho g \pi r^2 l$. Отсюда высота подъема жидкости в капилляре $l = 2\sigma \cos \theta / (\rho g r)$.

В этом примере силы смачивания рассматривались как приложенные к линии соприкосновения жидкости и твердого тела (капилляра). Их можно рассматривать также как силу натяжения поверхности мениска, образуемого жидкостью в капилляре. Эта поверхность представляет собой как бы: растянутую пленку, стремящуюся сократиться. Отсюда вводится понятие капиллярного давления, равное отношению действующей на мениск силы FK к площади поперечного сечения трубки.

Капиллярное давление увеличивается с увеличением смачиваемости и уменьшением радиуса капилляра.

Более общая формула Лапласа для давления от натяжения поверхности мениска имеет вид $p_k = \sigma(1/R_1 + 1/R_2)$, где R_1 и R_2 — радиусы кривизны поверхности мениска. Формула используется для круглого капилляра $R_1 = R_2 = r / \cos \theta$. Для щели шириной b с плоскопараллельными стенками $R_1 \rightarrow \infty$, $R_2 = b / (2 \cos \theta)$.

На явлении капиллярного впитывания основана пропитка дефектов пенетрантом. Оценим время, необходимое для пропитки. Рассмотрим расположенную горизонтально капиллярную трубку, один конец которой открыт, а другой помещен в смачивающую жидкость. Под действием капиллярного Давления мениск жидкости движется в направлении открытого конца.

Видно, что время, необходимое для прохождения пенетрантом через сквозную

трещину, связано с толщиной стенки, в которой возникла трещина, квадратичной зависимостью: оно тем меньше чем меньше вязкость и больше смачиваемость. Следует иметь; в виду, что при заполнении пенетрантом реальной; трещины отмеченные закономерности сохраняются лишь при условии одновременного касания пенетрантом всего периметра трещины и ее равномерной ширины. Невыполнение этих условий вызывает нарушение соотношения, однако влияние отмеченных физических свойств пенетранта на время пропитки сохраняется.

Заполнение тупикового капилляра отличается тем что газ (воздух), сжатый вблизи тупикового конца, ограничивает глубину проникновения пенетранта. Рассчитывают предельную глубину заполнения l_1 исходя из равенства давлений на пенетрант снаружи и изнутри капилляра. Наружное давление складывается из атмосферного p_a и капиллярного p_k . Внутреннее давление в капилляре p_v определяют из закона Бойля — Мариотта. Для капилляра постоянного сечения: $p_a l_0 S = p_v (l_0 - l_1) S$; $p_v = p_a l_0 / (l_0 - l_1)$, где l_0 — полная глубина капилляра. Из равенства давлений находим

Величина $p_k \ll p_a$, поэтому глубина заполнения, рассчитанная по этой формуле, составляет не более 10% полной глубины капилляра.

Рассмотрение заполнения тупиковой щели с непараллельными стенками (хорошо имитирующей реальные трещины) или конического капилляра (имитирующего поры) более сложно, чем капилляров постоянного сечения. Уменьшение поперечного сечения по мере заполнения вызывает увеличение капиллярного давления, но еще быстрее уменьшается объем, заполненный сжатым воздухом, поэтому глубина заполнения такого капилляра (при одинаковом размере устья) меньше, чем капилляра постоянного сечения.

Реально предельная глубина заполнения тупикового капилляра оказывается, как правило, больше расчетного значения. Это происходит за счет того, что воздух, сжатый вблизи конца капилляра, частично растворяется в пенетранте, диффундирует в него (диффузионное заполнение). Для протяженных тупиковых дефектов иногда возникает благоприятная для заполнения ситуация, когда заполнение начинается с одного конца по длине дефекта, а вытесняемый воздух выходит с другого конца.

Кинетика движения смачивающей жидкости в тупиковом капилляре формулой определяется лишь в начале процесса заполнения. В дальнейшем при приближении l к l_1 скорость процесса заполнения замедляется, асимптотически приближаясь к нулю.

По оценкам время заполнения цилиндрического капилляра радиусом порядка 10-3 мм и глубиной $l_0 = 20$ мм до уровня $l = 0,9l_1$ не более 1 с. Это значительно меньше времени выдержки в пенетранте, рекомендуемого в практике контроля, которое составляет несколько десятков минут. Различие объясняется тем, что после процесса довольно быстрого капиллярного заполнения начинается значительно более медленный процесс диффузионного заполнения. Для капилляра постоянного сечения кинетика диффузионного заполнения подчиняется закономерности типа: $lp = K\dot{O}t$, где lp — глубина диффузионного заполнения, но коэффициент K в тысячи раз меньше, чем для капиллярного. Он растет пропорционально увеличению давления в конце капилляра $p_k / (p_k + p_a)$. Отсюда следует необходимость длительного времени пропитки.

Удаление избытка пенетранта с поверхности ОК обычно выполняют с помощью жидкости — очистителя. Важно подобрать такой очиститель, который хорошо удалял бы пенетрант с поверхности, в минимальной степени вымывая его из полости дефекта.

Процесс проявления. В капиллярной дефектоскопии используют диффузионные или адсорбционные проявители. Первые — это быстросохнущие белые краски или лаки, вторые — порошки или суспензии.

Процесс диффузионного проявления состоит в том, что жидкий Проявитель контактирует с пенетрантом в устье дефекта и сорбирует его. Затем пенетрант диффундирует в проявитель сначала — как в слой жидкости, а после высыхания краски — как в твердое капиллярно-пористое тело. Одновременно происходит процесс растворения пенетранта в проявителе, который в данном случае неотличим от диффузии. В процессе

пропитки пенетрантом свойства проявителя изменяются: он уплотняется. Если применяется проявитель в виде суспензии, то на первой стадии проявления происходит диффузия и растворение пенетранта в жидкой фазе суспензии. После высыхания суспензии действует описанный ранее механизм проявления.

Список литературы

1. Горшков М.В. Экологический мониторинг / Учебное пособие. – Владивосток: Изд-во ТГЭУ, 2010. – 313 с. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://ekolog.org/books/52/>, дата обращения: 09.06.2018.
2. ГОСТ Р 8.896-2015 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Анализаторы размеров частиц лазерные. Методика поверки. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200126409>, дата обращения: 09.06.2018.
3. ГОСТ Р ИСО 28439-2015 Воздух рабочей зоны. Характеристика ультрадисперсных аэрозолей и наноаэрозолей. Определение распределения частиц по размерам и счетной концентрации частиц с применением систем анализа дифференциальной электрической подвижности. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200124962>, дата обращения: 09.06.2018.
4. ПНД Ф 13.1:2.3.25-99 Количественный химический анализ атмосферного воздуха и выбросов в атмосферу. Методика выполнения измерений массовых концентраций предельных углеводородов С(1)-С(10) (суммарно, в пересчете на углерод), непредельных углеводородов С(2)-С(5) (суммарно, в пересчете на углерод) и ароматических углеводородов (бензола, толуола, этилбензола, ксилолов, стирола) при их совместном присутствии в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом газовой хроматографии (с Изменениями). [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200078489>, дата обращения: 09.06.2018.
5. ГОСТ Р ИСО 16000-5-2009 Воздух замкнутых помещений. Часть 5. Отбор проб летучих органических соединений (ЛОС). [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200076563/>, дата обращения: 09.06.2018.
6. Энергомир. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://energomir.biz/gazosnabzhenie/gazovye-pribory/detektor-ugarnogo-gaza.html>, дата обращения: 09.06.2018.
7. МУК 4.1.2473-09 Измерение массовых концентраций оксида и диоксида азота в воздухе рабочей зоны по реакции с реактивом Грисса-Илосвая методом фотометрии. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200074137>, дата обращения: 09.06.2018.
8. ГОСТ Р 52733-2007. Атмосферный воздух. Определение диоксида серы. Ультрафиолетовый флуоресцентный метод. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200051444>, дата обращения: 09.06.2018.
9. Познавательный ресурс "Узнай-ка!". [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://yznaika.com/notes/197-metalli-zagraznitleli-referat>, дата обращения: 09.06.2018.
10. ГОСТ Р ИСО 10849-2006. Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации оксидов азота. Характеристики автоматических измерительных систем в условиях применения. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200044733/>, дата обращения: 09.06.2018.
11. ООО «СЕНС-ОПТИК». [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://ecmoptec.ru/device/cat_device_id/188, дата обращения: 09.06.2018.
12. МИА «Россия сегодня». [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://ria.ru/eco/20091102/191633166.html>, дата обращения: 09.06.2018.
13. ГОСТ Р ИСО 21438-1-2011 Воздух рабочей зоны. Определение неорганических кислот методом ионной хроматографии. Часть 1. Нелетучие кислоты (серная и фосфорная). [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200088530>, дата обращения: 09.06.2018.
14. МУК 4.1.133-96 Методические указания по измерению концентраций кальция стеариновокислого в воздухе рабочей зоны методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200036655>, дата обращения: 09.06.2018.

15. ГОСТ Р 51232-98 Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200003120>, дата обращения: 09.06.2018.
16. «Модельный закон об охране почв» Принят на двадцать девятом пленарном заседании Межпарламентской Ассамблеи государств - участников СНГ (постановление N 29-16 от 31 октября 2007 года). [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902092612>, дата обращения: 09.06.2018.
17. № 172-ФЗ от 12.12.2004 г. «О переводе земель и земельных участков из одной категории в другую» (с изменениями на 29 июля 2017 года). [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901918785/>, дата обращения: 09.06.2018.
18. СанПиН 2.1.7.1287–03 «Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы». [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901859456>, дата обращения: 09.06.2018.
19. АО ИД «Комсомольская правда». [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.kp.ru/guide/analiz-pochvy.html>, дата обращения: 09.06.2018.
20. ГОСТ Р 56157-2014 Почва. Методики (методы) анализа состава и свойств проб почв. Общие требования к разработке. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200113844>, дата обращения: 09.06.2018.
21. ЗАО НПО "Техноком". [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.tehno.com/product.phtml?uid=B00120047233CB>, дата обращения: 09.06.2018.
22. ООО "Техоборудование". [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://techob.ru/katalog/katalog-priborov/viskozimetriyi.html>, дата обращения: 09.06.2018.
23. Chemistrynews.ru. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://chemistrynews.ru/analchem/gravimetrii.aspx.htm>, дата обращения: 09.06.2018.
24. А.А. Вихарев, С.А. Зуйкова, Н.А. Чемерис, Н.Г. Домина. Физико-химические методы анализа. [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://www.chem-astu.ru/chair/study/PCMA/r1_4_1.htm, дата обращения: 09.06.2018.
25. Электронный справочник: О том, как Chemport.ru. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_3779.html, дата обращения: 09.06.2018.
26. ХиМиК.ру. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4164.html>, дата обращения: 09.06.2018.
27. Фармакопоея.рф. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://pharmacopoeia.ru/ofs-1-2-1-1-0006-15-fluorimetriya/>, дата обращения: 09.06.2018.
28. Атомно-абсорбционная спектрометрия. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.eurasiancommission.org/ru/act/texnreg/deptexreg/LS1/Documents/2.2.23%20Атомно-абсорбционная%20спектрометрия.pdf>, дата обращения: 09.06.2018.
29. Лазерный Портал. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.laser-portal.ru/content_167, дата обращения: 09.06.2018.
30. Файловый архив студентов. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://studfiles.net/preview/3741536/page:4/>, дата обращения: 09.06.2018.
31. Горной энциклопедии. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.mining-enc.ru/x/xromatografiya/>, дата обращения: 09.06.2018.
32. Лазерный Портал. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.laser-portal.ru/content_1103, дата обращения: 09.06.2018.
33. Солдаткин, В. С. Инструментальный контроль параметров среды обитания: Учебное пособие [Электронный ресурс] / В. С. Солдаткин, Г. В. Смирнов, В. И. Туев – Томск: ТУСУР, 2018. – 100 с. – Режим доступа: <https://edu.tusur.ru/publications/7203>, дата обращения: 09.06.2018.
34. ООО НТЦ «Эксперт». [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.ntcexpert.ru/md>, дата обращения: 09.06.2018.
35. Лекция 8 Электрические методы неразрушающего контроля. [Электронный

- ресурс] – Режим доступа: https://www.google.ru/search?newwindow=1&client=opera&ei=PE0bW_nGCIXpsQGb16OwBw&q=Электрический+неразрушающий+контроль&oq=Электрический+неразрушающий+контрль&gs_l=psy-ab.3..0.101547.101547.0.102823.1.1.0.0.0.107.107.0j1.1.0....0...1c.1.64.psy-ab..0.1.107....0.zLwbEcXmORk, дата обращения: 09.06.2018.
36. ООО «Контроль Измерение Диагностика» [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.defectoscop.ru/index.php?show_aux_page=62, дата обращения: 09.06.2018.
37. ООО «Олбест». [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://otherreferats.allbest.ru/manufacture/00215341_0.html, дата обращения: 09.06.2018.
38. ООО «ТТМ». [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.infraredtraining.ru/ndt/>, дата обращения: 09.06.2018.
39. Speranza. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://speranza-ua.com/news/vizualno-opticheskij-metod-kontrolya/>, дата обращения: 09.06.2018.
40. НПФ Шторм. Сварка и резка материалов: Учеб. пособие / М.Д. Банов, Ю.В. Казаков, М.Г. Козулин и др. - М.: Издательский центр Академия. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.svarkainfo.ru/rus/lib/quolity/radiation/>, дата обращения: 09.06.2018.
41. Welding.su. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.welding.su/library/nerkontorl/nerkontorl_178.html, дата обращения: 09.06.2018.
42. ГОСТ 18442-80 Контроль неразрушающий. Капиллярные методы. Общие требования (с Изменениями N 1, 2). [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200004648>, дата обращения: 09.06.2018.
43. ГОСТ 28369-89 Контроль неразрушающий. Облучатели ультрафиолетовые. Общие технические требования и методы испытаний. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200023574>, дата обращения: 09.06.2018.
44. ГОСТ 24522-80 Контроль неразрушающий капиллярный. Термины и определения. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200009500/>, дата обращения: 09.06.2018.
45. Неразрушающий контроль. Кн. I. Общие вопросы. Контроль проникающими веществами. Гурвич, Ермолов, Сажин. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.techeiscatel.ru/index.php/library/lecture/100-metody-kontrolya-pronikayushchimi-veshchestvami-kapillyarnyj-metod>, дата обращения: 09.06.2018.