

УДК 543.613.22'23(048.83)

РАЗВИТИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ АКВАМЕТРИИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

© 2008 Т. А. Бланк¹, Л. П. Экспериандова¹

Светлой памяти отца и наставника посвящается

Обзорная статья по акваметрии химических веществ, включающая работы, опубликованные в период с 1999 по 2007 годы, в том числе работы авторов по этой тематике. Обсуждены достоинства и недостатки электрометрических и визуальных способов определения влажности по К.Фишеру, а также оптических, емкостных, ядерно-физических, газохроматографического и гравиметрического методов и способов определения влажности при помощи аквасенсоров.

Вода обладает уникальными физическими и химическими свойствами, поэтому даже её следы могут резко влиять на свойства и поведение веществ. Так, в большинстве случаев (холодильная, ракетная и лазерная техника, технология органического синтеза, технология чистых и полупроводниковых материалов) она является нежелательной примесью. С другой стороны, уровень содержания воды характеризует правильность протекания технологического процесса [1]. Несмотря на то, что, в зависимости от природы связи, вода в веществе может находиться в разных формах, в подавляющем большинстве случаев задача аналитика сводится к выяснению общего содержания воды, т.е. проведению разновидности «вещественного анализа» [2]. Предложенный в 1948 г. Джоном Митчеллом и Дональдом Мильтоном Смитом термин «акваметрия» в настоящее время используется для обозначения аналитического определения воды самими разными методами [3].

В связи с развитием экспериментальной базы, некоторые традиционные методы акваметрии значительно видоизменились, либо по разным причинам отошли на второй план, при этом появились совершенно новые методы, значительно сокращающие и упрощающие рутинные анализы. Настоящий обзор включает работы, опубликованные в период с 1999 по 2007 годы, в том числе, собственные работы авторов по этой тематике.

С тех пор как в 1935 г. Карл Фишер впервые описал новый способ количественного определения воды с помощью реактива, получившего впоследствии название «реактив Фишера», этот способ стал одним из основных инструментов практической акваметрии [1]. В настоящее время для реализации метода К.Фишера широко применяются приборы, при помощи которых проводят кулонометрическое титрование [4-16] или волюмометрическое титрование с биамперометрической или бивольтаметрической регистрацией конечной точки титрования [4, 17-21]. Анализ публикаций за последние 8 лет показал, что чаще всего используют автоматические титраторы производства крупной международной промышленной корпорации Metrohm AG (Швейцария) [4, 8-10, 15-16, 19]. Имеется информация об использовании волюмометрического титратора “Mettler DL-18 Karl Fischer Titrator” фирмы Mettler Toledo [22]; кулонометрического титратора AQUA 40.0 производства фирмы Analytic Jena AG (Германия) [16]; волюмометрического титратора TitraLab 55 фирмы Radiometer analytical SAS (Франция), входящей в промышленную группу Danaher Corporation (США) [18]; кулонометрического титратора Эксперт-007 совместного производства фирм ООО «Эконикс-Эксперт» (Россия, г. Москва) и ЗАО НПО «Экрос» (Россия, г. Санкт-Петербург) [23], анализатора титрометрического лабораторного АТЛ-11-01 для бипотенциометрического или биамперометрического титрования, производящегося компанией «Цвет-Хром» (Россия, г. Дзержинск Нижегородской обл.) [24]. В кулонометрических титраторах применяют ячейки двух видов: без диафрагмы [4, 6, 7, 15] и с диафрагмой [9,11,16]. Для большинства вариантов анализа воды этим методом применяются ячейки без диафрагмы. Они удобны в эксплуатации и не требуют специального обслуживания. Ячейки с диафрагмой рекомендуются для анализа «сложных образцов», компоненты которых могут наравне с водой вступать в реакции с компонентами реагента К. Фишера, в частности, альдегидов и кетонов. Кроме того, использование таких ячеек позволяет повысить точность и воспроизво-

¹ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, просп. Ленина, 60, Харьков, 61001, toma@isc.kharkov.com, blank@isc.kharkov.com

димось результатов при анализе обычных образцов. А.Седергрэн и С.Джонссон [9] предложили новое усовершенствование в кулонометрической системе К.Фишера, связанное с использованием интерфейса, представляющего собой свободную диафрагму, в нижней части катодного блока. Главным преимуществом ячейки новой конструкции (по сравнению с традиционной бездиафрагменной ячейкой производства фирмы Metrohm) является возможность с высокой точностью определять воду при использовании практически любых видов титрантов, предназначенных как для полярных и неполярных соединений, так и для образцов, содержащих активные карбоновые соединения.

Перспективным способом автоматизации электрометрических методов детектирования конечной точки титрования по методу К.Фишера является развитие проточно-инжекционного анализа (ПИА) – автоматизированного метода анализа и исследования в потоке [17, 25]. Основными достоинствами ПИА являются высокая производительность, хорошая воспроизводимость, минимальные объемы пробы, возможность анализа токсичных веществ, т.к. анализ проводят в закрытой системе. В работе [17] показано, что применение ПИА позволило в течение одного часа определить влажность 120 проб органических растворителей (объем одной пробы 50 мкл); при содержании воды в интервале 0.01...0.5% относительное стандартное отклонение составляло 0.01...0.02.

В соответствии с рекомендациями К.Фишера, раствор для титрования воды готовили следующим образом: 254 г йода растворяли в 5 л обезвоженного метанола, этот раствор обрабатывали 790 г пиридина, тщательно перемешивали и затем добавляли 192 г охлажденного SO₂. Водный эквивалент свежеприготовленного реактива составлял около 7,2 мг/см³ [1]. С учетом того, что свежий реактив К.Фишера, приготовленный по приведенной прописи, быстро теряет свою водную функцию, одни исследователи для длительного хранения предпочитают готовить раствор сернистого ангидрида в пиридине, а йод и метанол прибавлять перед началом применения реактива, другие предлагают для увеличения стабильности реактива К.Фишера заменить метанол монометиловым эфиром этиленгликоля – метилцеллозольвом. В 4-й Европейской Фармокопее (2002 г.) приведена следующая пропись для приготовления реактива К.Фишера: 220 г измельченного до состояния пудры йода при энергичном перемешивании смешивают с 700 мл монометилового эфира этиленгликоля и 700 мл пиридина. После растворения йода в этой смеси (приблизительно через 30 мин.) раствор охлаждают до –10 °С и быстро вводят в него 190 г SO₂. 1 мл такого реактива К.Фишера примерно соответствует 3.5...5 мг H₂O. В процессе поисков заменителей токсичного и дурно пахнущего пиридина на более экологически чистые соединения было установлено, что реакция К.Фишера проходит быстро и стехиометрически при 5 < рН < 7. После того, как вместо пиридина, являющегося основанием, в качестве проследного с разным успехом были опробованы диэтаноламин, ацетат натрия и салицилат натрия, было найдено вещество, которое отвечало всем необходимым требованиям. Это был имидазол (C₃H₄N₂), который при отсутствии запаха имел сходные с пиридином свойства и даже более высокую, чем пиридин, основность [26]. Начиная с 1980 года, было проведено более 100 сравнительных исследований, которые убедительно показали целесообразность использования реагентов К.Фишера, в состав которых не входит пиридин. Так, в 5-м издании Европейской Фармакопии (2007 г., Приложение 5.7) для титриметрического определения воды впервые на законодательном уровне было разрешено использовать наряду с традиционными пиридинсодержащими, экологически безопасные беспиридиновые реагенты К.Фишера.

В настоящее время на рынке широко представлены коммерческие реагенты и вспомогательные растворы для титриметрического определения воды по методу К.Фишера [26] производства фирм Fluka & Riedel-de-Haën [4, 6, 15, 16, 17], Merck [6, 9, 21], Brinkmann Instruments Inc. (Westbury, NY) [8]:

- реагенты для вольтаметрии и кулонометрии, представляющие собой готовый раствор или комплект из отдельных растворов;
- реагенты, содержащие пиридин, а также беспиридиновые растворы;
- специальные реагенты для определения воды в альдегидах и кетонах;
- устойчивые реагенты для волюмометрии низких содержаний воды с титром от 1 до 2 мг/мл;
- сольвентные добавки для жиров и масел, содержащие галогенированные углеводороды, или без них, но содержащие, например, деканол;

- сольвентные добавки для полярных соединений;
- буферные растворы или компоненты для приготовления буферных растворов для очень щелочных или очень кислых образцов;
- сертифицированные водные стандарты от 0.1 до 10 мг/мл H₂O.

Несмотря на такое разнообразие коммерческих реагентов для определения влажности при помощи кулонометрического или волюмометрического титрования по методу К.Фишера, некоторые исследователи дополнительно вводят в них различные добавки. Так, В.Ларссон и А.Седергрэн в статье [15], посвященной изучению влияния различных экспериментальных факторов на точность и правильность определения микрограммовых количеств воды при кулонометрическом титровании по К.Фишеру, использовали коммерческие реактивы с различными добавками, модифицирующими их свойства: пропиленгликоль – для уменьшения летучести, хлороформ – для повышения растворимости анализируемого образца, диэтаноламин для увеличения рН. Авторами этой работы установлено, что добавление к реагентной смеси до 9% деканола позволяет снизить относительную погрешность определения с 3,6 до 1,6%. Ряд исследователей использует реактивы специального состава, приготовленные в лабораторных условиях [4, 6, 9, 11, 16, 19, 27, 28]. Это связано с тем, что, наряду с водой, с реагентом К. Фишера могут реагировать либо сами образцы, либо находящиеся в них примеси, что, в свою очередь, ведет к искажению результатов анализа. Поскольку по методу К.Фишера определяют влажность самых разнообразных объектов, только в лабораторных условиях можно приготовить реагент, максимально подходящий для титрования конкретного образца. Например, было показано, что использование реагентов, разработанных У.Нордмарк и А.Седергрэн [6], позволяет снизить погрешности определения воды с 2...5% (при использовании продажных реагентов) до 0.2...1.0%. При этом следует учесть, что использование реагентов, приготовленных в лабораторных условиях, приводит к дополнительным трудозатратам, повышению стоимости анализа и сложности воспроизведения такой методики другими исследователями, и, следовательно, затрудняет проверку правильности результатов таких анализов.

Среди объектов, анализ которых по методу К.Фишера имеет свои особенности, следует отметить трансформаторные и смазочные минеральные масла [4, 8, 19], ядерное топливо [5, 14], органические растворители [11, 13, 17], нефтепродукты [11, 13], цемент [13], электролит для батареек (диоксалатоборат лития) [16], полимерный электролит (полиэтиленоксид) [21], различные геологические материалы [29].

Правильность и точность анализа в значительной степени зависит от выбранного способа пробоподготовки. В большинстве случаев либо матрица образца способна воздействовать на поверхность электродов или реагировать с компонентами реактива К.Фишера, искажая при этом результаты определения воды, либо вода настолько прочно связана с матрицей, что без дополнительного этапа её извлечения невозможно проведение самого анализа. В 2001 году М.Е.Темудо, А.А.Баррос и М.Бастос [29] разработали экспериментальную установку, позволяющую определять воду в твердых материалах, которые не растворяются в реактиве К.Фишера и освобождают воду только при высокой температуре. Установка состоит из нагревателя в виде кварцевой трубки диаметром 20 мм, присоединенного к кулонометру. Температура в нагревателе может достигать 1000 °С. Метод применен для анализа различных геологических материалов. При ознакомлении с этой разработкой не следует забывать, что еще в 1989 г. сотрудники Института монокристаллов (г. Харьков, Украина) применяли пиролиз в кварцевой трубке, помещенной в трубчатую печь сопротивления, позволяющий количественно извлекать воду из таких функциональных материалов, как хлорид калия, фториды магния, кальция и бария, оксиды магния, алюминия, иттрия, неодима, карбонат и титанат стронция, алюминат неодима, алюмо-магниева шпинель, иттрий-алюминиевый гранат, с последующим визуальным титрованием отгона по методу К.Фишера [2].

Важность правильного выбора способа пробоподготовки при электрометрическом определении воды подтверждает дискуссия, развернувшаяся на страницах журнала «Analytical Chemistry» в период с 1999 по 2003 гг. Сотрудники National Institute of Standards and Technology (NIST) С.А.Марголис и Т.Мил [8], продолжая свои более ранние исследования, провели оценку степени извлечения воды из минеральных масел, применяющихся в электротехнике, с помощью непрямых методов, использующих нагревание в трубчатой печи и азеотропную дистилляцию. Воду, выпаренную из образца, определяли кулонометрически при её перемещении из ис-

парительной камеры в сосуд для титрования по методу К.Фишера. Суммарное извлеченное количество воды сравнивали с количеством, измеренным методом волюмометрического титрования в необработанном образце масла. Показано, что после дистилляции в масле остаются ощутимые количества воды, связанной с ним, которые зависят от состава масла и метода анализа. Их оппоненты в работах [4, 19] утверждают, что методика кулонометрического определения содержания воды в этих минеральных маслах, рекомендованная NIST, дает неправильные результаты. По мнению В.Ларссона и А.Седергрена с сотрудниками [19] это, с одной стороны, связано с игнорированием влияния взаимодействия матрицы образца (т.е. минерального масла) с поверхностью электрода, что приводит к получению завышенных результатов, а с другой стороны, связано с несовершенной техникой дистилляции воды из масла. Считая, что вторая причина вносит больший вклад в общую погрешность результатов анализа, в работе [19] предлагается продолжить дискуссию о способах извлечения воды из минерального масла для выработки наиболее оптимальной методики. Проблема получения правильных результатов при электрометрическом определении воды по методу К.Фишера обсуждалась в исследовании, проведенном С.А.Марголисом и Б.А.Якобом [30], по итогам проведения межлабораторного эксперимента с участием 34 лабораторий. В качестве объектов использовали насыщенные водой 1-октанол, 1-бутанол, а также серии образцов двух видов трансформаторных масел. Содержание воды детектировали волюмометрически и кулонометрически с использованием диафрагменных и бездиафрагменных ячеек. В результате, практически во всех образцах при волюмометрическом титровании было найдено на 50...100% воды больше, чем при кулонометрическом титровании. В образцах масла, содержащих малые концентрации воды (около 10 мг/кг), при использовании кулонометрических ячеек с диафрагмой было найдено воды меньше, чем при использовании бездиафрагменных ячеек, чего, однако, не наблюдалось, при анализе более влажных образцов. При этом, различия в найденной концентрации воды при волюмометрическом и кулонометрическом титровании были более значительными именно для образцов с высокой влажностью – до 3.5 раз. С.А.Марголис и Б.А.Якоб [30] объяснили такие результаты способностью воды распределяться в суспензии масло-растворитель, когда растворитель титранта образует двухфазную систему. Это подтвердило выводы, сделанные этими авторами в своих предыдущих исследованиях, о влиянии масляной смеси на результаты кулонометрического определения воды. Помимо ошибочного выбора реактива К.Фишера, имеющего неподходящий для анализируемых объектов состав, другими источниками систематических погрешностей оказались также неоткалиброванные приборы и неточно отобранные количества стандартов.

При сравнении результатов визуального и электрометрического (с использованием волюмометрических титраторов “Mettler DL-18 Karl Fischer Titrator” фирмы Mettler Toledo и “720 KFS Titrimo” фирмы Metrohm) определения концентрации воды в метаноле нами было показано, что визуальная индикация конца титрования имеет некоторые преимущества по сравнению с электрометрическими вариантами метода, в частности, характеризуется лучшей воспроизводимостью при определении низких концентраций воды [22]. Применение разбавленного реактива К.Фишера классического состава (с пиридином) и фонового красителя (метанольного раствора метиленового голубого) обеспечило исключение систематических и минимизацию случайных погрешностей результатов анализа с визуальным детектированием конечной точки титрования.

Обобщая литературные данные о применении волюмометрических и кулонометрических приборов для электрометрического определения влажности по методу К.Фишера, нетрудно заметить, что их использование приводит не только к значительному упрощению и ускорению рутинных анализов, но и ставит перед исследователем ряд серьезных проблем, связанных с калибровкой и поверкой используемых приборов, а также с выбором растворителей, титрантов и вида пробоподготовки в зависимости от конкретного анализируемого объекта. Кроме того, учитывая сложность происходящих во время анализа электрохимических процессов и относительно высокую стоимость оборудования, к используемым реактивам и вспомогательным материалам предъявляются высокие требования по качеству, что ведет к существенному удорожанию анализа.

Н.Дантан, В.Френзель и С.Купперс [17] показали, что предложенный в 50-е годы прошлого столетия способ детектирования конечной точки титрования по методу К.Фишера при помощи измерения светопоглощения титруемого раствора при фиксированной длине волны значительно уступает электрометрическим методам детектирования и в случае применения ПИА.

Среди оптических методов определения влажности по числу публикаций выделяются методы, основанные на физико-химическом влиянии молекул воды на оптические характеристики других веществ, т.е. методы спектрофотометрии. В частности, в таких методиках часто используют явление сольватохромии, заключающееся в изменении спектра поглощения красителя при изменении сольватирующей способности растворителя. Смещение полосы поглощения сольватохромного красителя может служить мерой полярности растворителя, а, следовательно, и содержания такого полярного компонента, как вода, в менее полярном растворителе. Судя по публикациям, хлораниловая кислота является перспективным реагентом для разработки фотометрических методик акваметрии [31; 32; 33]. Этот доступный аналитический реактив, применяющийся в спектрофотометрии и адсорбционной вольтамперометрии, при необходимости несложно синтезировать и очистить в лабораторных условиях или приобрести у фирм производителей. Растворы хлораниловой кислоты в органических растворителях стабильны в течение длительного времени при хранении в холодильнике. Метод определения влажности основан на батохромном сдвиге и увеличении светопоглощения хлораниловой кислоты в органическом растворителе, содержащем воду. Ли Гуи-жи с сотрудниками [31] и Фенг Лин Жао с сотрудниками [32] для определения влажности органических растворителей использовали зависимость оптической плотности растворов хлораниловой кислоты от концентрации воды при постоянной длине волны $A(C)$. В нашем исследовании было проведено сравнение этой методики с разработанной нами методикой, основанной на измерении положения максимума поглощения $\lambda_{\max}(C)$ в спектре хлораниловой кислоты [33]. Следует отметить, что ранее зависимость положения максимума светопоглощения λ_{\max} от концентрации воды в спиртовых растворах хлораниловой кислоты в акваметрии не использовалась [34]. Для метанола, этанола и изопропанола были установлены концентрационные зависимости максимумов поглощения спиртовых растворов хлораниловой кислоты. Нами было показано, что выборочные стандартные отклонения для содержаний воды в метаноле в случае измерения λ_{\max} значительно ниже, чем в случае использования зависимости $A(C)$ при фиксированной длине волны. При этом, если по первому методу нижний предел определения (C_{\lim}), соответствующий $S_r = 0,3$, составляет 2,6 мг/мл, то по второму методу $C_{\lim} \ll 0,05$ мг/мл, что дает возможность с высокой степенью надежности анализировать очень сухие растворы спиртов [33].

Шен Шуанг-лонг с сотрудниками [35] предложил простую, экспрессную и чувствительную методику спектрофотометрического определения при двух выбранных длинах волн следовых примесей воды в органических растворителях, основанную на сольватохромных свойствах 5-(4-диметиламинобензидил)-роданина. Они показали, что при определении воды в метаноле и уксусной кислоте градуировочные графики линейны в интервалах 3...10% и 0...4%, соответственно, а при определении воды в этаноле, 1-пропаноле, ацетоне и уксусном эфире – в интервале 0...5%.

Д.Ситтерио, К.Минамихашаи и Ю.Куньоши с сотрудниками [36] для высокочувствительного определения низких содержаний воды (< 1%) в органических растворителях синтезировали 3 новых флуоресцентных индикатора: 4-(9-акридинил)-N-метиланилин, 6-(9-акридинил)-1,2,2,3-тетраметил-2,3-дигидро-1Н-перимидин, 6-(9-акридинил)-2-(3-бутенил)-1,2,3-триметил-2,3-дигидро-1Н-перимидин. Используя свойство воды уменьшать интенсивность люминесценции растворов предлагаемых соединений в органических растворителях с ростом их влажности, они разработали методики для прямого измерения концентрации воды в растворах органических растворителей при помощи флуоресцентных индикаторов.

Е.Р.Фалендыш и О.М.Драпайло [37] разработали высокочувствительный и экспрессный спектрофотометрический метод для контроля содержания воды в ацетонитриле с использованием галогенидов кобальта. Авторами были оптимизированы условия проведения анализа и показано, что варьирование природы галогенида кобальта, его концентрации и спектрального участка измерения позволяет измерять микро- и макрокonzентрации воды в ацетонитриле в диапазоне от 0.003 до 10%. Выбор галогенида определяется требованием к нижней границе определяемой концентрации или ширине измеряемого интервала. Градуировочные графики строили в координатах: оптическая плотность – концентрация воды при фиксированной длине волны; в качестве раствора сравнения использовали раствор соответствующего галогенида кобальта в безводном растворителе.

В целом, спектрофотометрические методы определения воды характеризуются высокой чувствительностью, экспрессностью, специфичностью, простотой выполнения анализа и составляют достойную конкуренцию титрованию по методу К.Фишера.

В тестовом методе для определения воды в органических растворителях и твердых пробах, как и в фотометрических методах, используется свойство ряда химических соединений изменять свой цвет в зависимости от влажности [38]. Метод основан на использовании специальной композиции реагентов, включающей колориметрический индикатор, находящийся на полимерной подложке, выполненной в виде тестовой полоски. В качестве индикатора используют галогениды или тиоцианиды кобальта или меди или их комбинации. Полиэтиленовый гликоль, содержащийся в композиции, создает полимерный барьер для влаги из воздуха. Определение основано на погружении тестовой полоски в пробу и фиксации изменения окраски через некоторое время. Определение влажности твердых проб включает стадию предварительной экстракции воды в органический растворитель, например, безводный этанол.

Иногда для контроля за протеканием химико-технологических процессов и эксплуатации химического оборудования важно знать не столько истинное значение влажности рабочей среды, сколько установить тот факт, что содержание воды не превышает некоторого верхнего значения, установленного в предварительных исследованиях. Для такой оценки незаменим простой и экспрессный индикаторный способ, основанный на свойстве индикаторного элемента изменять окраску или ее интенсивность при достижении определенного влагосодержания [1]. Р.Бонн и Р.Хамм [39] предложили для измерения влажности адсорбентов состав цветной индикаторной массы, включающей гидроксид щелочного металла в смеси с кислотно-основным индикатором бромтимоловым голубым. Эту массу смешивают с исследуемым адсорбентом и наблюдают изменения окраски.

Обзор публикаций показал, что в настоящее время разрабатывается очень мало методик определения воды при помощи инфракрасной спектрометрии. Из них заслуживает внимания метод измерения влажности ионообменных мембран, основанный на измерении поглощения электромагнитного излучения в области частот $4000-8000\text{ см}^{-1}$ при его прохождении через образец [40]. Для проведения измерений использовали ИК-спектрометр с преобразованием Фурье и специальный метод обработки спектральной информации. Авторы показали, что предложенная ими методика имеет значительные преимущества по сравнению с традиционной гравиметрической, т.к. последняя приводит к разрушению мембраны, а также не исключает систематических погрешностей за счет адсорбции молекул воды из атмосферы на стадии охлаждения образца. Интересное применение метода ИК-спектроскопии нашли исследователи С.Хан, Х.Чунг и Ж.В.Ханд в работе [41], посвященной определению содержания тяжелой воды в режиме on-line в охлаждающей воде ядерного реактора. В качестве аналитического отклика авторы использовали отношение сигнал/шум, скорректированные на температуру среды, что позволило улучшить точность измерений. В литературе имеются сведения о применении влагомера MM710, разработанного международной фирмой «NDC Infrared Engineering Ltd» (США-Великобритания), для определения в лабораторных условиях и в потоке методом ИК-спектроскопии влажности галлургической соли KCl [42]. Указанный влагомер относится к семейству инфракрасных приборов, предназначенных для управления техпроцессами в реальном режиме времени и для бесконтактного контроля качества сыпучих, порошкообразных, гранулированных и слоистых материалов. В этом приборе реализована прогрессивная оптическая технология измерения влажности и процентного содержания органических веществ в сочетании с микропроцессорным управлением. Прибор обеспечивает быстрые, достоверные и стабильные результаты измерений. В анализаторе углерода и воды производства фирмы Leco RC-412 пары воды после сжигания образца в токе кислорода детектируются при помощи спектроскопии в инфракрасной области [43].

Метод определения влажности при помощи газовой хроматографии отличается высокой избирательностью, доступностью, простотой и экспрессностью [1]. К настоящему моменту для многих объектов анализа уже разработано достаточно большое количество методик определения содержания воды при помощи как прямого, так и реакционного газохроматографического метода [44-46]. По-видимому, именно с этим связано небольшое количество публикаций, посвященных акваметрии газохроматографическим методом. Например, сообщается о применении метода капиллярной газовой хроматографии с детектированием по теплопроводности для

быстрого определения следов воды в органических растворителях [47]. Продолжительность одного определения меньше 1 мин. Гу Рун-нан, Квин Вей-мин, Хяо Ге. Ж. разработали методику определения воды в водорастворимых красках при помощи газовой хроматографии [48]. В качестве внутреннего стандарта разработчики использовали изопропанол. Воду экстрагировали из аналитической пробы диметилформамидом. Содержание воды определяли с использованием градуировочных кривых. Воспроизводимость методики характеризуется относительным стандартным отклонением 0.03. В работе Т.А.Бланк и Л.П.Экспериандовой с сотрудниками [49] проведено сопоставление определения малых содержаний воды в спиртах при помощи газохроматографической методики (по методу внутреннего нормирования с поправочными коэффициентами) и классического титрования по К.Фишеру. Авторы предлагают при проведении газохроматографического анализа производить нормировку на 100%, а поправочные коэффициенты определять при помощи независимого титрования по К.Фишеру. Показано также, что концентрационная зависимость аналитического сигнала в области малых концентраций воды (до 0.8 г/мл в метаноле и 0.2 мг/мл в изо-пропанол) не является линейной, поэтому применение используемого в таких случаях метода добавок неприемлемо; оценены метрологические характеристики газохроматографической методики. Ю.А.Сериков, Г.Г.Волкова, М.С.Сумзина [50, 51] разработали оригинальный высокочувствительный метод определения содержания общей воды в глубоко обезвоженном карналлите с использованием реакционной газовой хроматографии. С целью подавления реакции гидролиза хлористого магния при определении гигроскопической воды в обогащенном карналлите, авторы предложили проводить нагрев образцов в атмосфере хлористого водорода. Методика основана на предварительном выделении воды в газовую фазу во время нагревания карналлита в присутствии избытка хлористого аммония с последующим её хроматографическим определением. Диапазон определяемых концентраций 0.02...40 мас.%, чувствительность метода 0.01 мас.%.

Методы, основанные на потере массы образца при высушивании [52], являются наиболее старыми методами определения воды в нелетучих материалах. Обычно такие методы основаны либо на измерении потери массы образца после его нагревания при атмосферном или пониженном давлении, либо на измерении массы конденсированной воды, выделившейся из нагретого образца, или массы воды, адсорбированной высушивающим агентом. В некоторых специальных случаях для определения влажности используют термогравиметрический анализ или лиофильную сушку [3]. В результате исследования, проведенного американскими учёными, были получены изотермы адсорбции и десорбции воды в температурном интервале 105...250 °С для ряда твердых микропористых тел (пористое стекло, активированное углеродное волокно, природные цеолиты, глины) [53]. Нередко результаты анализа функциональных материалов помогают решить технологические проблемы. Так, работе Т.А.Бланк и Л.П.Экспериандовой с сотрудниками [54] было показано, что при термогравиметрическом анализе α -оксида алюминия потери массы при нагревании образцов существенно превышают найденные содержания воды по методу К.Фишера. Например, в одном из образцов потеря массы составила 3.4 ± 0.4 мас.%, а содержание воды – 2.15 ± 0.04 мас.%. Было сделано предположение, что при нагревании до 220 °С из Al_2O_3 выделяются не только пары воды, но и другие газообразные продукты. При охлаждении образцов на воздухе до комнатной температуры по данным термогравиметрии их масса увеличивается практически до первоначальной. Это свидетельствует о быстром поглощении оксидом алюминия газообразных продуктов из атмосферы, что, в свою очередь, обусловлено высокой сорбционной способностью α -оксида алюминия, которая, по-видимому, сохраняется и при повышенных температурах. Результаты масс-спектрометрического анализа подтвердили сделанные предположения. При повышении температуры в вакууме наблюдалось постоянное газовыделение из образца Al_2O_3 , причем наиболее интенсивное – в температурном диапазоне от 25 до 200 °С. Масс-спектрометрический анализ газовой атмосферы, образующейся при нагревании оксида алюминия до 700 °С, показал, что, кроме воды, в ней присутствуют следующие соединения (± 0.02 мас.%): CO_2 – 0.93, CO – 0.32, O_2 – 0.03. Сумма содержаний указанных газообразных продуктов и найденной по методу К.Фишера воды составила 3.43 мас.%, что хорошо согласуется с установленной при термогравиметрическом исследовании потерей массы, равной 3.4 мас.%. Таким образом было установлено, что низкое качество выращиваемых из такого сырья монокристаллов, связано с наличием в нём газообразующих примесей. И.Г.Луговская, Ф.И.Отрубянников и Р.В.Голева [55] при помощи комплексного термического

анализа железомарганцевых океанических руд определили качественные и количественные характеристики находящейся в этом сырье воды в зависимости от его минерального и химического состава. В современных влагомерах обычно применяется ИК-нагрев [56, 57] и весовое устройство, в которое может быть встроены пьезокварцевый датчик, обладающий высокой массочувствительностью [58]. Некоторые анализаторы основаны на термической отгонке паров воды из пробы в поток газа-носителя, который переносит пары к сенсору относительной влажности, расположенному в специальной ячейке [59, 60].

В основе возможности определения содержания воды путем измерения диэлектрической проницаемости лежит тот факт, что диэлектрическая проницаемость большинства веществ намного меньше соответствующего значения для воды. Поскольку в большинстве растворов (за исключением апротонных органических растворителей, простых и галогензамещенных углеводородов) происходит взаимодействие молекул воды и растворителя, теоретически рассчитать точный вид функции «диэлектрическая проницаемость-состав» не представляется возможным. В этом случае используют калибровочные графики по серии растворов с известным содержанием воды [1]. Следует отметить, что величина диэлектрической проницаемости является функцией температуры, поэтому для исключения систематических погрешностей при проведении анализа необходимо термостатировать диэлькометрическую ячейку, как на стадии построения калибровочного графика, так и при анализе исследуемого растворителя. Однако это техническое усложнение компенсируется высокой точностью метода, простотой проведения анализа, отсутствием необходимости приготовления реактивов, низкой стоимостью анализа и его высокой степенью экологической безопасностью. В исследовании Т.А.Бланк и Л.П.Экспериановой с сотрудниками [61] при помощи разработанной авторами измерительной ячейки изучены концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости метанола и этанола. Получены оценки выборочных стандартных отклонений для широкого диапазона концентраций воды в этих спиртах. Установлено, что при диэлькометрическом определении в них воды концентрационные зависимости относительных стандартных отклонений являются линейными в координатах $\{S_r, C\}$. Разработанная методика позволяет надежно определять влажность спиртов в широком интервале концентраций.

Определение концентрации воды в твердых и сыпучих веществах значительно сложнее, чем в жидкостях, т.к. диэлектрическая проницаемость твердых веществ зависит не только от их природы и влагосодержания, но и от формы частиц, плотности упаковки и многих других факторов [1]. Литературные данные свидетельствуют, что в современных диэлькометрах реализованы различные технические решения, способствующие правильному и точному определению влажности твердых образцов [62-65]. В монографии К.Купфера [66] дан подробный обзор современных способов определения влажности в различных жидких и твердых объектах при помощи методов диэлькометрии.

Явление зависимости скорости звука от свойств среды, через которую он проходит, лежит в основе ультразвукового метода определения влажности соединений, в которых вода образует водородные связи с другими компонентами раствора [3]. А.Рабинович и Д.Тулимери [67] предложили метод и систему ультразвукового (в режиме «on-line») детектирования концентрации метанола (0.1...5%) в водных средах. Описана система для проведения необходимых измерений в условиях проточной измерительной ячейки, в которой расположены источник и детектор ультразвуковых волн, а также электронный блок для обработки полученной информации.

Количество сведений, получаемых в том или ином методе, зависит от «уровня» процессов, положенных в основу метода: по мере того, как регистрируются всё более «глубинные» свойства материи, оно возрастает. Так, регистрация резонансного поглощения магнитной энергии ядрами водорода, находящимися в постоянном магнитном поле (метод ЯМР), позволяет не только идентифицировать водород в пробе, но и судить о структуре атомных групп, содержащих водород, о формах его связи, о межатомном и межмолекулярном взаимодействии. Но наряду с этими полезными «качествами» недостаток метода ЯМР в том, что он требует применения сложной, уникальной аппаратуры, поэтому использование этого метода для серийного контроля влажности слишком расточительно и может быть оправдано лишь тогда, когда другие методы не решают задачи или данные о влажности получаются попутно [1]. В равной степени это относится и к другим ядерно-физическим методам исследования, таким как спектрометрия обратного резефордовского рассеивания (Rutherford backscattering spectrometry) и анализ по

обнаружению упругого отражения (Elastic Recoil Detection Analysis). Р.М.Загитов и А.Ш.Мухтаров [68] с сотрудниками предложили способ определения содержания воды в органических смесях, содержащих гидропироксид этилбензола, метилфенилкарбинол и ацетофенон, являющихся продуктами нефтепереработки. Измерения изотопного состава «тяжелой воды» $^2\text{H}_2\text{O}$, добавляемой к анализируемой пробе, до и после обмена, а также измерения вклада подвижных протонов при различных температурах проводили методом ЯМР ^1H . При использовании разработанной методики нижний предел обнаружения воды в анализируемых смесях, равный 0.1 мас.%, определяется количеством анализируемой пробы и качеством обогатщенной тяжелой воды. Относительная ошибка измерений не превышает 20%. Х. Буреу и П.Тросельер с сотрудниками [69] провели исследования по определению содержания воды в вулканических стеклах магнийного происхождения. Обычно для решения этой задачи применяют методы инфракрасной микроскопии и ионной масс-спектрологии, для которых необходимо готовить водные стандарты на основе матрицы, которую может изготовить только опытный петролог. Применение предлагаемого метода не требует таких стандартов и позволяет определять в вулканических стеклах от 10^{-3} до 5% воды.

Обзор современных методов акватметрии был бы неполным без упоминания о сравнительно новых приспособлениях для определения влажности – аквасенсорах – чувствительных элементах небольших размеров, генерирующих аналитический сигнал, зависящий от концентрации воды в анализируемой смеси. Неотъемлемой их частью является преобразователь энергии процессов, лежащих в основе определения, в электрический сигнал, который передается в соответствующее электронное устройство для дальнейшей обработки. Аквасенсоры предназначены для прямого определения воды в заданном диапазоне содержаний при фиксированных способах введения пробы и обработки полученной информации. Справедливости ради следует отметить, что, как правило, большинство таких сенсоров предназначено для контроля относительной влажности воздуха, определения концентрации воды в газах или различных технических продукта (тканях, бумаге, зерне, древесине и т.п.), однако рассмотрение этих вопросов выходит за рамки данного обзора.

Наиболее часто среди современных разработок встречаются оптические сенсоры влажности, основанные на измерении люминесценции. Такие сенсоры имеют чувствительный слой, роль которого может выполнять поверхность волокна световода или иммобилизованная на световоде фаза, содержащая подходящий реагент [36, 70, 71, 72]. При помощи оптических сенсоров можно определять влажность диметилсульфоксида [70], этанола [70, 72], ацетонитрила [70, 72, 73], ацетона [72], диэтилового эфира [36], тетрагидрофурана [36, 73], N,N-диметилформамида, дихлорметана и толуола [73]. К. Пинчейро, К.Ж.Лима и Ж.А.Парола [73] утверждают, что разработанный ими метод определения влажности апротонных органических растворителей при помощи сенсора на основе комплекса $(\text{N}(\text{Bu})_4)_2[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$ является конкурентоспособным с методом определения воды по К.Фишеру. Сенсоры могут входить в состав аналитических приборов, включающих также устройство для ввода пробы, обработки сигнала и выдачи сведений о концентрации определяемого компонента. К достоинствам таких приборов можно отнести их малые размеры и массу, небольшую потребляемую мощность, способность работать в автономном и, зачастую, в непрерывном режиме. О.Вайсала и Ж.Леппанен с сотрудниками [74] для определения влажности жидких сред, в частности, нефтепродуктов, разработали прибор на базе емкостного сенсора влажности. Метод основан на определении воды при двух выбранных температурах в интервале 20-60 $^{\circ}\text{C}$, что позволяет определять содержание воды, находящейся в виде различных фаз. М.Марчинский, Ж.Марриотт и Г.Ронан [75] для определения влажности твердых объектов или жидкостей также предложили конструкцию емкостного сенсора. Он основан на использовании метода измерения электрической емкости специальной измерительной ячейки в форме витой петли из проволоки, на поверхность которой наносят исследуемый материал. Действие сенсоров, чувствительных к изменению масс, основано на изменении частоты колебаний пьезорезонаторов. Так фирмой Ametek Process Instruments Locations (США) разработан с использованием пьезокварцевого сенсора новый анализатор влажности, позволяющий проводить быстрые измерения в режиме «on line» [58]. Е.Розенблюм и Ж.М.Лукас [76] для измерения в режиме «on line» влажности порошковых материалов, расположенных на движущемся носителе, предложили сенсор погружного типа, регистрирующий тормозное усилие материала.

Применение сенсоров влажности и приборов на их основе открывает новые возможности для диагностики материалов и контроля технологических процессов.

Как видно из обзора, в распоряжении современного химика-аналитика имеется достаточно большой спектр методов определения влажности химических веществ – от простейшего метода визуальной индикации до сложнейших ядерно-физических методов исследования, таких как спектрометрия обратного резефордовского рассеивания и анализ по обнаружению упругого отражения. Выбор подходящего метода диктуется особенностями объекта исследования, требуемой точностью и приборным оснащением конкретной лаборатории.

Литература

1. Ничуговский Г.Ф. Определение влажности химических веществ. Ленинград: Химия, 1977. 200 с.
2. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. Харьков: «Институт монокристаллов», 2005. 305 с.
3. Митчелл Дж., Смит Д. Акваметрия. М.: Химия, 1980. 600 с.
4. Cedergren Anders, Nordmark Ulrika. // *Anal.Chem.* 2000. V. 72, № 14. P. 3392-3395.
5. Xavier Mary, Nair P.R. Aggarwal S.K. // *BARC. [Rept].* 2000. № P/003. P.158.
6. Nordmark Ulrika, Cedergren Anders. // *Fresenius' J. Anal. Chem.* 2000. V. 367, № 6, P. 519-524.
7. Nordmark Ulrika, Rosvall Magnus, Cedergren Anders // *Fresenius' J. Anal. Chem.* 2000. V.368, №5. P.456-460.
8. Margolis Sam A., Mele Tristan. // *Anal. Chem.* 2001. V. 73, № 20. P. 4787-4792.
9. Cedergren Anders, Jonsson Svante. // *Anal. Chem.* 2001. V. 73, № 22. P. 5611-5615.
10. *Int. Labmate.* 2002. V. 27, № 2. P. 10.
11. Farazmand M., Miran Beigi A.A., Torkestani K., Karimi Zand E. // *Anal. Lett.* 2003. V. 36, № 5. P. 933-954.
12. *CITplus.* 2003. V. 6, № 5. P. 44.
13. Margolis Sam A., Vaishnav Kevin, Seiber John R. // *Anal. and Bioanal. Chem.* 2004. V. 380, № 3. P. 556-562.
14. Артамонов С.Н., Гордик Н.М., Макарова Е.Н // Тезисы докладов 7 конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004». Новосибирск: Изд-во Инт-та катал. СО РАН. 2004. Т.2. С.294.
15. Larsson William, Cedergren Anders. // *Talanta.* 2005. V. 65, № 5. P. 1349-1354.
16. Larsson William, Panitz Jan-Christoph, Cedergren Anders. // *Talanta.* 2006. V. 69, № 1. P. 276-280.
17. Dantan Nathalie, Frenzel Wolfgang, Küppers Stephan. // *Talanta.* 2000. V. 52, № 1. P. 101-109.
18. *Galvanotechnic.* 2000. V. 91, № 8. P. 2326.
19. Larsson William, Jalbert Jocelin, Gilbert Roland, Cedergren Anders // *Anal. Chem.* 2003. V. 75, № 6. P. 1227-1232.
20. *Int. Labmate.* 2004. V. 29, № 2. P. 7.
21. Scaccia Silvera. // *Talanta.* 2005. V. 67, №4. P. 678-681.
22. Бланк Т.А., Экспериандова Л.П., Острась К.С. // *Журн. аналит. химии.* 2007. Т. 62, № 2, С. 213-219.
23. Петров С.И., Жарикова О.А. // *Материалы 6 Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа: ЭМА – 2004.* Уфа. 2004. С. 148-150.
24. *Приборы и средства автоматизации.* 2004. № 8. С. 25-26.
25. *Int. Labmate.* 2002. V. 27, № 1. P. 74.
26. Bruttel Peter, Schlnic Regina. *Water Determination by Karl Fischer Titration.* Herisau (Switzerland): Switzerland by Metrohm Ltd., 2003. 80 p.
27. Sigma-Aldrich Co., Hoffmann H., Schöffski K.: Пат. США 6946298, МПК⁷ G 01 N 33/18.
28. Sigma-Aldrich laborchemikalin GmbH, Schöffski K., Hoffmann H.: Заявка Германии 10056547, МПК⁷ G 01 N 31/16.

29. Themudo Marta E., Barros Aquiles A., Bastos Margarida // *Port. electrochim. acta.* 2001. V.19, №3-4. P.301-311.
30. Margolis Sam A., Jacob B. Angelo // *Analyt. And Bioanalyt. Chemistry.* 2002. V. 374, № 3. P. 505-512.
31. Li Gui-zhi, Young-ming. // *Guangpuxue yu guangpu fenxi = Spectrosc. and Spectral Anal.* 2004. Vol.24, № 1. P. 122-124 (Кит.); Реф. журн. «Химия» – 05.05-19Г.183.
32. Feng Lin Zhao, Xi Lan Feng, Xue Jing Liu et al. // *Chinese Chemical Letters.* 2005. V. 16, № 7. P. 931-934.
33. Бланк Т.А., Экспериандова Л.П., Острась К.С. // *Журн. хим. и хим. технологии.* 2006. № 6. С. 9-12.
34. Бланк Т.А., Экспериандова Л.П.: Патент України № 24561 на корисну модель. МПК⁸ G 01 N 21/00.
35. Shen Shuang-long, Li Yan, Chen Xiao-ni, Jin Yong-sheng. // *Fenxi ceshi xuebao=J. Instrum. Anal.* 2006. V.25, № 2. P.117-119(Кит.); Реф. журн. «Химия» – 07.08-19Г.271.
36. Citterio Daniel, Minamihashi Katsuya, Kuniyoshi Yuka et al. // *Anal. Chem.* 2001. V.73, № 21. P. 5339-5345.
37. Фалендыш Е.Р., Драпайло О.М. // *Укр. хим. журн.* 2002. Т. 68, № 3. С. 26-30.
38. Environmental Test Systems Inc., Evtodienco Y.V., Medvedev B.I.: Пат. США № 6043096. МПК⁷ G 01 N 33/18.
39. Bonn R., Hamm R.: Заявка Германии 10157551, МПК⁷ G 01 N 31/22.
40. Regenesys Tehnologies Ltd., Morrissey P. J.: Заявка Великобритании № 2365964. МПК⁷ G 01 N 21/35.
41. Han S., Chung H., Hand J.W. // *Analyst.* 2005. V. 130, № 5. P. 745-749.
42. Собина Е.П., Медведевских С.В. // *Труды 14 Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии».* Екатеринбург: Изд-во УрГУ. 2004. С.31-33.
43. Биркельбах М. // *Аналитика и контроль.* 2002. Т. 6, № 2. С. 183-191.
44. Другов Ю.С. // *Журн. аналит. химии.* 1992. Т. 47, № 2, С. 246-270.
45. Barbour F. A. Indirect Gas Chronlatographic Measurement of Water for Process Stream / Topical Report of Work Performed under Contract No.: DE-FC21-86MC 11076 for U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy Morgantown Energy Technology Center Morgantown by University of Wyoming Western Research Institute Laramie / Wyoming, West Virginia. 1993 (May). 36 p.
46. Зінченко О.А. Застосування газової хроматографії в контролі якості лікарських засобів. Дис. ... канд. фарм. наук:15.00.03 / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. – Харків, 2006. – С. 140–169.
47. Ger Dennis R., McCurry James, Kinghorn Russell // *Materials of The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry: PITTCON'2000: Book Abstr.* New Orleans. 2000. P.1609P; Реф. журн. «Химия» – 02.20-19Г.242.
48. Gu Run-nan, Qin Wei-min, Xiao Ge. J. // *Donghua Uni.* 2003. V.20, №1. P.77-80; Реф. журн. «Химия» – 03.20-19Г.212.
49. Макаровская Я. Н., Федоров А. И., Бланк Т. А., Аверин В. А., Экспериандова Л. П. // *Методы и объекты химического анализа.* 2006. Т. 1, № 2. С. 141–146.
50. Сериков Ю.А., Волкова Г.Г., Сумзина М.С. // *Завод. лаб.: Диагност. матер.* 2004. Т.70, №4. С.16-19.
51. ОАО «Рос. НИ и проект. ин-т титана и магния», Сериков Ю.А., Волкова Г.Г., Сумзина М.С.: Патент России 2190213, МПК⁷ G 01 N 30/02.
52. ГОСТ 14870. Методы определения содержания воды.
53. Gruszkiewicz M. S., Simonson J. M., Burchell T. D., Cole D. R. . // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2005. V.81, № 3. P. 609-615.
54. Blank T.A., Experiandova L.P., Gorodilova L.I., Panikarskaya V.D., Kudin K.A. // *Functional materials.* 2005. Vol. 12, № 3. P. 600-603.
55. Луговская И.Г., Отрубянников Ф.И., Голева Р.В. // *Тезисы докладов Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России».* М. 2004. С.161.
56. *Int. Labmate.* 2002. V.27, №2. P.43.
57. *Int. Labmate.* 2001. V.26, №4. P.36.

58. Appl. Spectrosc. 2000. V. 54, № 10. P.350a.
59. Arizona Instrument LLC, Sadler W.: Пат. США 6679103, МПК⁷ G 01 N 25/56.
60. Kett Electric Lab., Kikuchi F.: Пат. США 6279387, МПК⁷ G 01 G 19/00.
61. Бланк Т. А., Экспериандова Л.П., Сидлецкий О.Ц., Касян Н.А. // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2, № 2, с. 156-161.
62. Исмагуллаев П.Р., Тургунбаев Ф. // Приборы и системы: упр., контроль, диагност. 2000. №6. С.63-65.
63. Рубан В.Ф., Похвощев Ю.В., Бережной Б.М., Рубинович И.А. // Международный форум «Аналитика и аналитики», Воронеж, 2-6 июня, 2003: Каталог рефератов и статей. Т.1. Воронеж. 2003. С.87.
64. Ludwig M.: Заявка Германии 10319429, МПК⁷ G 01 N 22/04.
65. Потапов С.А., Титов В.С., Чернецкая И.Е., Потапов Д.С.: Пат. России 2265207, МПК⁷ G 01 N 22/04.
66. Kupfer Klaus. Electromagnetic Aquametry: Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances. Springer. 2005. 529 p.
67. E.I. du Pont de Nemours and Co., ABB Research Ltd, Rabinivich A., Tulimieri D.: Пат. США 6748793, МПК⁷ G 01 N 33/20.
68. Загитов Р.М., Мухтаров А.Ш., Беляев С.П., Петухов А.А. // Тезисы докладов 5-й конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-99». Нижнекамск: Изд-во «Нижнекамскнефтехим». 1999. Т.2. С.224-225.
69. Bureau H., Trocellier P., Shaw C. et. al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B. 2003. V. 210. P. 449–454.
70. Glenn Susan J., Cullum Brian M., Nair Rajesh B. et al. // Anal. chim. acta. 2001. V. 448, № 1-2. P. 1-8.
71. Lui W., He P., Lui W. // Guangpu shiyanshi = Chin. J. Spectrosc. Lab. 2000. V. 17, № 3. P. 262-265; Реф. журн. «Химия» – 01.08-19Г.99.
72. Nui Cheng-Gang, Guan Ai-Ling, Zeng Guang-Ming et. al. // Anal. chim. acta. 2006. V.577, №2. P.264-270.
73. Pinheiro Carlos, Lima Carlos J., Parola Jorge A. // Sens. and Actuators. B. 2006. V.114, №2. P.978-983.
74. Vaisala Oyj, Leppänen J., Lyyra M., Stormbom L.: Пат. США 7036356, МПК⁷ G 01 N 33/20.
75. Business Lines Ltd, Marczynski M., Marriott J., Ronan G.: Заявка Великобритании 2369682, МПК⁷ G 01 N 27/22.
76. Noranda Inc., Rosenblum E., Lucas J.M.: Пат. США 6089079, МПК⁷ G 01 N 11/00.

Поступила в редакцию 4 мая 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). Т. А. Blank, L. P. Eksperiandova. Development of modern methods for chemical substances aquametry.

This paper reviews articles devoted to the aquametry of chemical substances and published during the period from 1999 to 2007. It discusses advantages and drawbacks of electrometric and visual humidity detection according to K. Fisher as well as of optical, capacitive, nuclear-physical, gas-chromatography and gravimetric methods and humidity sensors technique.