



Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний університет

Козій І. С., Пляцук Л. Д.

# **Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища**

Конспект лекцій

У двох частинах

Частина I

Суми  
Сумський державний університет  
2023

Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища : конспект лекцій / укладачі: І. С. Козій., Л. Д. Пляцук – Суми : Сумський державний університет, 2023. – 168 с.

Кафедра екології та природозахисних технологій

## ЗМІСТ

	С.
ВСТУП	4
ТЕМА 1 ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ СТАНУ ДОВКІЛЛЯ	5
ТЕМА 2 КІЛЬКІСНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ СТАНУ ДОВКІЛЛЯ	17
ТЕМА 3 ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ДОВКІЛЛЯ	24
ТЕМА 4 ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ДОВКІЛЛЯ	29
ТЕМА 5 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ДОВКІЛЛЯ	63
ТЕМА 6 ФІЗИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ДОВКІЛЛЯ. ЕМІСІЙНИЙ СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ. ПОЛУМ'ЯНА ФОТОМЕТРІЯ	83
ТЕМА 7 АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИЙ СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ. МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦІЙНИЙ СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ	106
ТЕМА 8 РАДІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ	125
ТЕМА 9 ЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ АНАЛІЗ. МІКРОСКОПІЯ	135
ТЕМА 10 ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ	154
СПИСОК ДЖЕРЕЛ ЛІТЕРАТУРИ	167

## ВСТУП

Екологічні дослідження стану довкілля мають свої особливості. Елементи та функції природного середовища досить складні, різноманітні й тісно взаємозв'язані. Ця характеристика повністю поширюється й на методи та способи його дослідження. Насамперед це пов'язано з різною структурою досліджуваних середовищ довкілля: газоподібною повітряною атмосферою, твердою літосферою, рідинною гідросферою. Під час екологічно-санітарних досліджень довкілля досить часто вивчають фізичні (температура, тиск, прозорість, швидкість тощо), хімічні (якісний і кількісний елементарний та речовинний склад), біологічні (популяції, sukcesії тощо) параметри. Усі ці фактори (параметри) досить часто пов'язані між собою й тому дослідження лише одного елемента може ґрунтуватися на дослідженні (вимірюванні) інших [1].

Навчальна дисципліна «Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища» для студентів спеціальності 101 «Екологія» покликана забезпечити засвоєння умінь і навичок, досягнення базових знань щодо використання інформації та програмних засобів для нормування навантаження на довкілля й вибору оптимальних методів для проведення екологічних досліджень.

Теми за тематичним розділом «Методи контролю за станом навколишнього середовища» мають сприяти підвищенню ефективності в самостійній роботі студентів, обґрунтовувати та здійснювати підбір методів та обладнання для оцінювання параметрів навколишнього середовища.

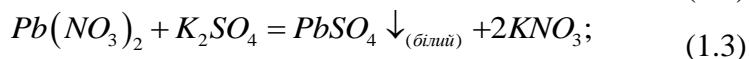
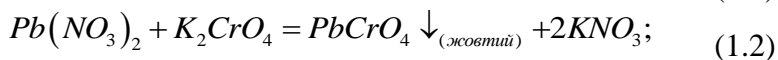
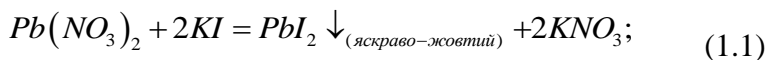
## ТЕМА 1

### ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ СТАНУ ДОВКІЛЛЯ

Під час дослідження стану довкілля кількісному визначенню часто передує якісний аналіз на наявність того чи іншого хімічного елемента, йона, сполуки. Якісний аналіз проводять хімічними й фізичними методами. Під час проведення аналізу хімічними методами використовують хімічні реакції. Аналізовані речовини можуть бути в твердому, рідкому й газоподібному агрегатному станах. Реакції, які використовують у якісному аналізі, повинні супроводжуватися візуальним ефектом:

- появою чи зникненням осаду;
- появою, зникненням чи зміною кольору розчину;
- виділенням газів;
- утворенням кристалів характерного кольору й форми;
- появою забарвлених перлів;
- забарвленням полум'я;
- появою світіння;
- виникненням характерного забарвлення під час розтирання речовин.

Зокрема наявність плюмбуму в ґрунті виявляють за допомогою йодиду, хромату або сульфату калію за появою характерного осаду [2]

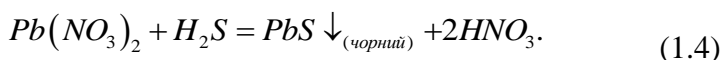


нітрат- і нітрит-іони у фруктах та овочах – дифеніламіном, який окиснюється за їх наявності до бензидинової сині. У ХІХ столітті патер Ф. Денца визначав озон в атмосферному повітрі впродовж 26 років, розвішуючи на подвір'ї папірці, змочені розчином йодиду калію; за ступенем їх побуріння внаслідок

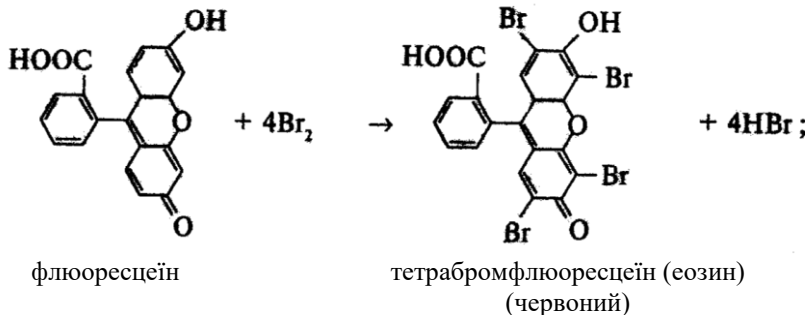
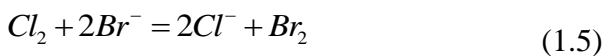
виділення йоду одержував інформацію про приблизний вміст озону.

**Газовидільні реакції** проводять у мікрогазових камерах або пробірках, уносячи туди краплину реагенту чи реактивний папір (фільтрувальний папір, оброблений відповідним реагентом), змочений водою. Газ, що виділяється, вступає в хімічні реакції, які супроводжуються появою характерного кольору сполуки.

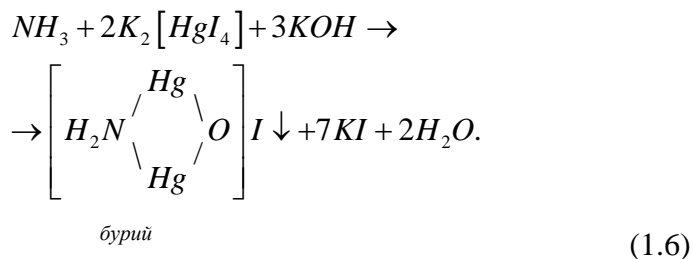
Наявність  $H_2S$  визначають за допомогою папірця, змоченого  $Pb(NO_3)_2$  [2]



Вміст  $Cl_2$  викликає почервоніння папірця, змоченого  $KBr$  і флюоресцеїном



$NH_3$  – за появою бурої плями на папірці, обробленому реактивом Несслера

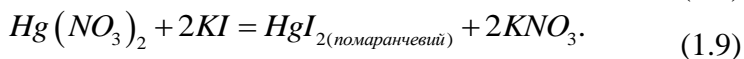
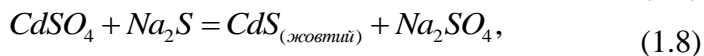
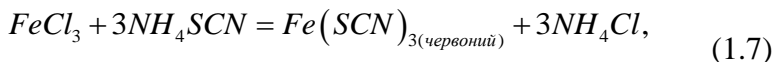


Під час **сплавляння кристалічних солей** із бурою  $Na_2V_4O_7 \cdot 10H_2O$  чи фосфатом натрію на платиновій петлі в полум'ї газового пальника утворюються прозорі забарвлені «перли» характерного кольору: купрум і хрому – зелені, кобальту – блакитні, феруму й нікелю – жовті, мангану – фіолетові, стибію (сурми) – безбарвні.

Попередній висновок про наявність певного хімічного елемента можна зробити й на підставі **забарвлення полум'я** пальника (пробу сухої речовини чи розчин наносять на ніхромовий дротик у формі кільця, змочений попередньо розчином хлоридної кислоти й прожарений у полум'ї).

Літій, кальцій і стронцій забарвлюють полум'я в коричнево-червоний колір, натрій – у жовтий, калій – у фіолетовий, купрум, бісмут, бор, барій – у зелений, стибій – у блакитний [3].

Під час **розтирання аналізованої проби із сухим реагентом** на фарфоровій пластинці чи папері (іноді в присутності гідросульфату калію  $KHSO_4$ ) відбуваються характерні реакції, що супроводжуються зміною забарвлення. Ці реакції часто використовують під час установа типу мінералу



У **фізичних методах якісного аналізу** використовують спостереження фізичних властивостей аналізованої речовини.

Спектральні методи аналізу ґрунтуються на знятті спектрів поглинання або випускання речовини. У люмінесцентних методах речовини виявляють за здатністю світитися в ультрафіолетових променях. Для збудження люмінесценції необхідна ртутна лампа чи лампа розжарювання. Це чутливий метод. Зокрема під час взаємодії з 8-оксихіноліном  $\text{Li}^+$  дає блакитну люмінесценцію,  $\text{Ag}^+$  і  $\text{K}^+$  – жовто-зелену,  $\text{Al}^{3+}$  – зелену,  $\text{Mg}^{2+}$  з люмомагнезоном – рожеву,  $\text{Pb}^{2+}$  з піридином і йодидом калію – жовто-коричневу,  $\text{Cd}^{2+}$  – блакитну. Виявлення речовин можливе також полярографічним методом, за електрохімічними явищами, що виникають у розчинах.

Елементи якісного аналізу досить ґрунтовно розглядають в аналітичній хімії [4].

Доцільно відзначити, що в хімічному аналізі широко застосовують різні методи розділення складних сумішей речовин та концентрування речовин, які передують проведенню аналізу. Для цього використовують, наприклад, перегонку, маскування йонів і дрібне осадження, хроматографію, екстракцію, адсорбцію тощо [4].

**Маскування йонів.** Маскування звичайно проводять зв'язуванням заважаючи йонів у комплексні сполуки – флуоридні ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), хлоридні ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), тіоціанатні, аміачні, тартратні та деякі інші. Реагент, що застосовують для аналізу, повинен утворювати з досліджуваною речовиною значно міцнішу сполуку, ніж маскувальний реагент. Наприклад, виявленню  $\text{Co}^{2+}$  амоній тіоціанатом  $\text{NH}_4\text{SCN}$  заважає  $\text{Fe}^{3+}$ , що утворює з  $\text{SCN}^-$  комплекс  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$  червоного кольору.  $\text{Fe}^{3+}$  маскують, додаючи флуориди (зв'язування у  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ).

**Видалення заважаючих йонів в осад.** Заважаючі йони осаджують у вигляді карбонатів, гідроксидів, сульфідів, фосфатів, хроматів. Для цього підбирають осаджувач для утворення осаду з малим значенням добутку розчинності (менше  $10^{-10}$ – $10^{-12}$ ).

**Екстракція органічними розчинниками.** Застосовують здебільшого для видалення речовин, здатних до комплексоутворення. Частіше за все використовують



екстракцію хлоридних, дитизонатних, оксихінолятних комплексів. Нейтральні комплекси багатьох метал-йонів добре розчинні в органічних розчинниках. Це дозволяє видалити заважаючі йони, якщо додати необхідний комплексоутворювач і органічний розчинник, що не змішується з водою (наприклад, хлороформ). Комплекс, який утворюється, переходить в органічний розчинник і видаляється з водної фази.

**Окиснення й відновлення речовин.** Ці реакції використовують у тих випадках, коли заважаючі йони здатні окислюватися або відновлюватися. У такий спосіб, наприклад, видаляють  $\text{Cr}^{3+}$  (окиснення до  $\text{CrO}_4^{2-}$ ),  $\text{Mn}^{2+}$  (окиснення до  $\text{MnO}^{4-}$ ),  $\text{Bi}^{2+}$  (відновлення до  $\text{Bi}^0$ ) та інші йони.

**Адсорбція.** Адсорбцією називають поглинання речовин із газового або рідкого середовища поверхневим шаром твердого тіла – адсорбенту. Адсорбцію відрізняють від абсорбції – поглинання речовин усім об'ємом абсорбенту, наприклад, поглинання аміаку водою. Під час молекулярної адсорбції речовина приєднується до поверхні адсорбенту завдяки:

а) електростатичному (диполь-дипольного або йон-дипольного) притягання молекул речовин до заряджених ділянок поверхні адсорбенту;

б) водневим зв'язкам.

Під час хемосорбції речовина вступає в хімічну реакцію з поверхнею адсорбенту. Частіше це – реакція обміну йонами між адсорбентом і розчином – так звана йонообмінна адсорбція.

**Екстракція.** Вибіркове розчинення окремих компонентів суміші речовин в будь-якому розчиннику називають екстракцією. Розрізняють екстракцію в системі тверда речовина – рідина (з твердих тіл) і в системі рідина – рідина (з розчинів речовин).

**Екстракція з твердих тіл.** Застосовують для вибіркового розчинення одного або кількох компонентів твердих матеріалів (руд, сплавів, рослинної сировини). Твердий матеріал попередньо підсушують (якщо необхідно), подрібнюють і вводять у контакт із розчинником, який найбільше підходить – екстрагентом. Екстрагент проводить вибіркоче розчинення

певних компонентів матеріалу. Потім відокремлюють одержаний розчин компонентів (екстрат) і проводять його аналіз. Для одержання правильних результатів аналізу необхідно, щоб екстрагент повністю проекстрагував досліджувані речовини.

Якщо матеріал не пористий, а суцільний (руди, сплави), то екстракцію проводять декілька разів до повного екстрагування речовин із матеріалу, заливаючи матеріал кожний раз новою порцією екстрагента. Під час екстракції пористих матеріалів (рослинна сировина) частина розчинника проникає всередину пор матеріалу й тут можна обмежитись одноразовою заливкою екстрагенту. Сировину настоюють в екстрагенті до появи рівноваги. Аналізу піддають лише частину екстракту й результати аналізу перераховують на весь об'єм екстрагенту.

Екстракцію проводять екстрагентами, які добре розчиняють певні речовини. Для екстракції мінеральних речовин застосовують воду, розчини кислот або лугів, здійснюючи при цьому переведення мінеральних речовин у розчинну форму.

Органічні речовини екстрагують водою (низькомолекулярні кислоти, вуглеводи, деякі вітаміни), водними розчинами кислот (аміни, органічні основи) й лугів (органічні кислоти), органічними розчинниками (жири, спирти, феноли, воски, вуглеводні). Екстракцію із твердих матеріалів проводять у колбах (які поміщають на струшувач) або спеціальних апаратах зі змішувачами (рис. 1.1) [5].

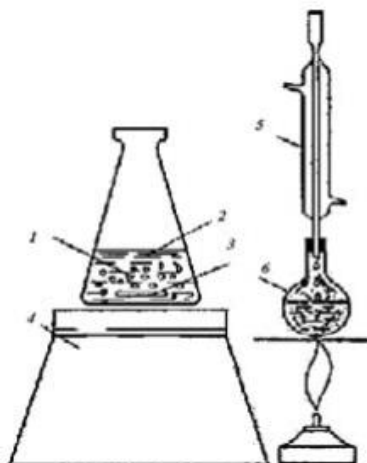


Рисунок 1.1 – Прилади для екстракції твердих матеріалів:  
1 – сировина; 2 – екстрагент; 3 – сталевий стержень;  
4 – магнітний змішувач; 5 – холодильник; 6 – колба

Наважку подрібненого матеріалу поміщують у колбу або апарат для екстрагування, заливають необхідною кількістю екстрагенту, закривають (щоб запобігти його випаровуванню) та піддають перемішуванню для прискорення процесу екстрагування. Після закінчення екстрагування, відокремлюють екстракт і проводять його аналіз. Інколи для прискорення екстрагування суміш підігрівають.

**Рідинна екстракція.** Застосовують для вибіркового вилучення речовин із водних розчинів за допомогою органічного розчинника, що не змішується з водою (хлороформ  $\text{CHCl}_3$ , бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  та інші). Використовують два види рідинної екстракції – із хімічною реакцією та без неї. У першому випадку водний розчин речовин обробляють будь-яким реагентом, одержуючи сполуки, що добре розчинні в органічних розчинниках. Частіше за все для цього використовують добування комплексних сполук (хелатів), добре розчинних в органічних розчинниках. Такими властивостями володіють, наприклад, оксихіноляти, дитізонати, тіоціанати катіонів металів. Під час екстракції без хімічної реакції використовують здатність деяких речовин розчинятись у воді та органічних

розчинниках ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ , фенол та інші).

Якщо екстракції підлягають декілька речовин, то внаслідок різної їх здатності між фазами проходить їх часткове розділення. Отже, застосовуючи рідинну екстракцію, можна розділити речовини. Часто для збільшення повноти цього процесу використовують багатоступінчасту екстракцію, для чого добутий екстракт (наприклад,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{HCOOH}$ ) уводять у новий контакт із водою, екстрагуючи з органічної фази у водну частину речовин тощо. При цьому розділення покращується. Для проведення рідинної екстракції звичайно використовують ділительні лійки або спеціальні апарати. Процес здійснюють під час помішування (рис. 1.2).

Принципи рідинної екстракції лягли в основу методу розподільної хроматографії, у якій проходить розподілення речовин між рухомою й нерухомою рідкими фазами.

**Перегонка.** Багато речовин досить леткі та можуть бути виділені з матеріалу методом аналітичної перегонки (або дистиляції), що ґрунтується на випаровуванні й конденсації летких компонентів.

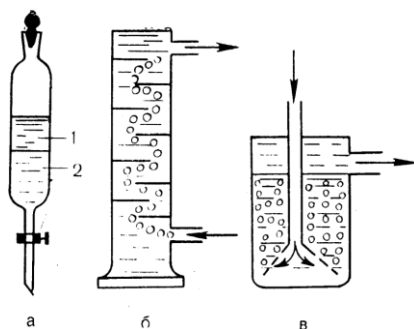


Рисунок 1.2 – Прилади для рідинної екстракції:

- а – ділительна лійка; 1 – органічна фаза; 2 – водна фаза;
- б – екстракційна колонка; в – апарат із перфорованою лійкою

Аналітичну перегонку застосовують для відділення та кількісного визначення летких ефірних масел (у рослинній сировині), оцтової кислоти, етилового спирту. Цим методом визначають ацетильні групи ( $\text{CH}_3\text{COO}-$ ) та нітроген в

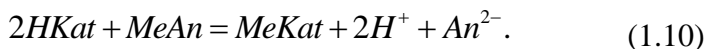
органічних сполуках. Попередньо за допомогою хімічних реакцій переводять ацетильні групи в оцтову кислоту (омилення), нітроген – в амоніак (відновлення).

**Хроматографія.** Метод хроматографії широко застосовують для розділення та аналізу складних сумішей речовин. В основі цього аналізу лежать сорбційні процеси, розподілення речовин між двома фазами та явища осадження. Відповідно з процесами, що лежать в основі методу, розрізняють адсорбційну, розподільну та осадову хроматографію.

**Адсорбційна хроматографія.** У цьому методі застосовують спеціальні речовини з добре розвинутою поверхнею – адсорбенти, що здатні утримувати на своїй поверхні з різною силою хімічні речовини, як за допомогою хімічного зв'язку, так і за допомогою молекулярних сил і поверхневих явищ.

**Йонообмінна хроматографія.** Деякі адсорбенти здатні до обміну своїх йонів на йони електроліту з розчину. Такі сорбенти називають йонітами.

Йоніти, здатні обмінювати свої катіони на катіони електроліту, що містяться в розчині, називають катіонітами; йоніти, здатні до обміну своїх аніонів, називають аніонітами. Як йонообмінні адсорбенти використовують природні та штучні алюмосилікати (бентоніт, цеоліт, польовий шпат, пермутит), а також синтетичні неорганічні йоніти – оксиди й гідроксиди алюмінію, хрому, олова, силікагель, фосформолібдати та органічні смоли – продукти конденсації фенолів із формальдегідом. Смоли являють собою різного роду пластичні маси й називають органолітами. Прикладом йонообмінної адсорбції може бути процес, що протікає на  $H^+$  – катіоніті. Під час пропускання досліджуваного розчину через катіоніт проходить йонний обмін між йоном  $H^+$  катіоніту або катіоном, який знаходиться в розчині



Катіон розчину залишається на катіоніті, а у фільтрат переходять йон гідрогену та аніон досліджуваного розчину. Процес хроматографії проводять у хроматографічній колонці, заповненій адсорбентом.

**Розподільна хроматографія.** Ґрунтується на здатності речовини розподілятися між двома фазами, що не змішуються під час руху одна відносно іншої. Залежно від участі в процесі фаз розрізняють газорідинну й рідинну хроматографію. Під час газорідинної хроматографії використовують здатність речовин знаходитись у газоподібному стані в газовій фазі та в розчиненому стані в рідині. Нерухомою фазою служить рідина, нанесена на тверду фазу – носій, або стінки капілярної трубки, рухомий – газ, що проходить через шар адсорбенту або капілярні трубки. Робоча колонка в цьому методі поміщають у термостат і нагрівають до 200–400 °С. Пробу речовини вносять у потік газу, вона випаровується й разом із потоком газу рухається через колонку, де розділяється на індивідуальні речовини. Під час виходу з колонки спеціальні детектори реєструють присутність речовини та подають сигнал на самописець.

За місцем розміщення сигналу, який на хроматограмі має вигляд піка, роблять висновок про наявність у суміші тієї чи іншої речовини. Величина площі піку дозволяє зробити висновок про кількість речовини. Цей метод має високу чутливість і вибірковість та знайшов широке застосування під час аналізу суміші летких органічних сполук.

З усіх видів розподільної хроматографії найширше застосування знайшли колонкова, паперова й тонкошарова хроматографії.

**Рідина–рідинна хроматографія.** Розділення речовин проходить унаслідок їх різної здатності розділятися між двома рідкими фазами. Під час контакту двох фаз настає рівновага, під час якої в кожній фазі містяться певні концентрації речовини. Під час руху однієї фази відносно іншої рівновага порушується й речовина переходить із нерухомої в рухому фазу, вільну від речовини, і навпаки. Суміш речовин при цьому розділяється. За нерухомих рідку фазу (хроматографічний шар) використовують

пористі матеріали з великою поверхнею, змочені будь-якою рідиною (часто водою). Як рухому фазу використовують суміші різних органічних розчинників.

**Колонкова хроматографія.** Проводять на колонці зі скла, заповненій адсорбентом (оксид алюмінію, силікагель та ін.), на який наносять попередньо нерухому рідку фазу. У колонку вносять 0,2–0,5 см<sup>3</sup> розчину суміші речовин і потім через неї пропускають рухому фазу та розчин детектувальних (ті, що виявляють) реагентів. Так, для виявлення Fe<sup>3+</sup> застосовують розчин амонію тіоціанат, Ni<sup>2+</sup> – розчин діацетилдиоксиму, Cu<sup>2+</sup> – розчин амоніаку. Під час рухомої фази здійснюється розділення йонів, розчин реагенту детектує зони, де знаходяться виявлені йони.

**Паперова хроматографія.** Грунтується на русі розчинника на спеціальному папері. Якщо кювета з розчинником знаходиться внизу й розчинник рухається по паперу вгору, метод називають висхідною паперовою хроматографією; у разі руху розчинника згори донизу – низхідною паперовою хроматографією. Є радіальна паперова хроматографія, у якій використовують паперовий круг із паперовим гнітом, занурений у розчин, і метод відцентрової хроматографії, у якій паперовий круг обертається й під дією відцентрової сили рух розчинника прискорюється.

Паперову хроматографію проводять на спеціальному хроматографічному папері. Нерухомою фазою служить волога, що знаходиться на волокнах паперу, рухомою – розчинник. На смужці паперу помічають стартову лінію, на яку наносять невелику кількість (1–2 краплі) дослідного розчину суміші речовин і стандартів (міток). Підсушують нанесені краплі й занурюють нижній край стрічки паперу в кювету з розчинником, поміщену в герметично закриту хроматографічну камеру, попередньо насичену парами розчинника. Це необхідно для попередження випаровування розчинника з паперу. Унаслідок капілярних сил розчинник піднімається по смужці паперу, ділячи суміш на плями індивідуальних речовин. Хроматографію проводять доти, доки розчинник не пройде 20–25 см. Смужку

підсушують на повітрі та збризкують розчином проявника. Речовини при цьому проявляються у вигляді плям, забарвлених у різні кольори.

**Тонкошарова хроматографія.** Проводиться аналогічно паперовій. Тут використовують або готові пластинки із закріпленим шаром сорбенту на фользі, або готують тонкий шар сорбенту (силікагель, алюмінію оксид) на скляних пластинках (від скляних негативів).

**Осадова хроматографія.** Ґрунтується на утворенні осадів речовин із реагентами та різній їх розчинності в розчиннику, який рухається на фільтрувальному чи хроматографічному папері. На папір наносять декілька крапель розчину речовини, потім додають розчин реактиву та одержані кольорові осадки розганяють струмом розчинника.

**Електрохроматографія, або електрофорез на папері.** Ґрунтується на здатності йонів рухатись у розчині під дією електричного поля високої напруги (400–600 В). Катіони рухаються до катоду, аніони – до аноду. Різні йони відрізняються один від одного рухомістю, зарядом і в електричному полі рухаються з різною швидкістю, унаслідок чого проходить їх розділення. Електрофорез проводять у буферному розчині, яким змочують для кращої провідності струму папір, поміщений у камеру для електрофорезу.

#### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Які візуальні ефекти якісного аналізу?
2. Які особливості газовидільних реакцій?
3. Які особливості сплавляння, спалювання та розтирання речовин?
4. Якими методами проводять маскування речовин, що заважають?
5. Як можна видалити з розчини йони, що заважають?
6. Які види адсорбції існують?
7. Які види адсорбентів використовують в аналізі?
8. Як проводять екстракцію з твердих тіл?



## ТЕМА 2

### КІЛЬКІСНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ СТАНУ ДОВКІЛЛЯ

На практиці частіше користуються кількісними методами аналізу, що ґрунтовно розглядають в аналітичній хімії.

На основі вимірюваних параметрів методи кількісного аналізу поділяють на хімічні, фізико-хімічні, фізичні та біологічні. Загальна класифікація методів кількісного аналізу наведена на рисунку 2.1. Часто фізико-хімічні й фізичні методи аналізу називають інструментальними методами через широке застосування різних приладів та інструментів.



Рисунок 2.1 – Класифікація методів кількісного аналізу

Вибір методу дослідження для визначення того чи іншого компонента залежить від потрібної точності аналізу, доступності методу для виконання, вмісту аналізованої речовини, хімічного складу досліджуваного об'єкта тощо (табл. 2.1) [6].

Таблиця 2.1 – Методи визначення деяких хімічних інгредієнтів в об'єктах природного середовища

Метод	Інгредієнти природного середовища, що визначаються		
	у ґрунтах та донних мулах	у природних водах	у повітрі (газах та аерозолях)
1	2	3	4
Гравіметричний	Вологість, мінеральний залишок, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , карбонати	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , нафтопродукти, зависі, мінеральний залишок	Запиленість (вміст пилових часток)
Титриметричний	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ca, Mg	Оксиген (розчинений), CO <sub>2</sub> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> S, Cl <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , твердість води (загальна й карбонатна), ХСК, БСК <sub>5</sub>	Кислоти та кислотні оксиди
Фотометричний	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Al, Hg, Cu, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Кольоровість, органічні речовини, H <sub>2</sub> S, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , P (неорг.), Fe, Cu, Al	CO, CS <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , HCl, HNO <sub>3</sub> , Al, Fe, Pb, пестициди, деякі органічні сполуки
Люмінесцентний	Нафтопродукти	Нафтопродукти, хлорорганічні ароматичні сполуки, спирти, ацетон	Смолисті речовини, ароматичні вуглеводні, кетони
Фотометрія полум'я	Na, K	Li, Na, K, Ca	Li, Cs, K
Емісійна спектроскопія	Метали, мікроелементи, бор	Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Cu, Pb, Al, Fe та ін.	Be
Атомно-абсорбційна спектроскопія	Cu, Ni, Zn, Hg, Pb, Cr	Ca, Mg, Cu, Pb, Hg та ін.	Hg, Cd, Sr, Cu, Pb та ін.

Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4
Кінетичні та хемілюмінесцентні	Катіони важких металів	Mn, Cu, Ni, Fe (III), амінокислоти	Озон
Потенціометричні	pH, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , K, Ca	pH, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Cu, K, Ca, окисно-відновний потенціал	HF, ненасичені органічні сполуки
Радіометричні	Sr-90, Cs-137, U-238	Sr-90, Cs-137, U-238, Pu-239	Sr-90, Cs-137
Хроматографічні	Нафтопродукти, хлорорганічні сполуки, вуглеводні, пестициди	Na, K, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Ca, Mg, Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , органічні сполуки	CO, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub> , Al, Cu, органічні сполуки

На основі вимірюваних параметрів методи кількісного аналізу поділяють на хімічні, фізико-хімічні, фізичні та біологічні. Часто фізико-хімічні й фізичні методи аналізу називають інструментальними методами через широке застосування різних приладів та інструментів.

Нижче описані основні методи аналізу, що використовують під час вивчення стану довкілля, та їх можливості [7].

Під час аналізу виникає цілий ряд помилок (похибок), що знижують точність результатів аналізу. Похибки дослідження з'являються внаслідок різних причин. Найчастіше помилки допускають під час неправильного відбору проб зразків середовищ. Є похибки зважування, відмірювання тощо. Загалом, уникнути похибок досить важко. Похибки можуть бути систематичні та випадкові.

Систематичні похибки виникають постійно через неправильність аналітичних ваг, мірного посуду, аналітичних приладів. Для уникнення систематичних похибок необхідні перевірка ваг, калібрування мірного посуду та інших вимірювачів.

Випадкові похибки виникають унаслідок різних причин:

додано надлишкову краплю титранту, неточно е наважка речовини тощо. Для уникнення випадкових похибок, проводять не менше трьох паралельних аналізів. Середній результат трьох паралельних визначень у більшій чи меншій мірі вільний від випадкових похибок.

У практиці хімічного аналізу випадкові похибки враховують спеціальним математичним обробленням, отдержуючи результат аналізу у вигляді певного довірчого інтервалу  $x = \pm \Delta x$ , в якому (з імовірністю 95 % або 99 %) знаходиться результат аналізу. Математичне оброблення проводять за такими формулами:

середнє арифметичне значення паралельних визначень

$$\bar{x} = \sum \frac{x_i}{n}; \quad (2.1)$$

середня квадратична похибка

$$S_x = \sqrt{\frac{(x_i + \bar{x})}{(n-1)}}; \quad (2.2)$$

середня квадратична похибка середнього

$$\bar{S}_x = \frac{S_x}{\sqrt{n}}; \quad (2.3)$$

довірчий інтервал

$$\Delta x = t \cdot \bar{S}_x; \quad (2.4)$$

результат  $\bar{x} \pm \Delta x$ .

де  $n$  – кількість вимірювань;  $x_i$  – значення кожного вимірювання;  $\sum$  – знак суми;  $t$  – критерій, знайдений за

таблицями. Значення t при 95 % імовірності дорівнюють:

$\frac{n}{t}$	$\frac{2}{12,70}$	$\frac{3}{4,30}$	$\frac{4}{3,18}$	$\frac{5}{2,78}$	$\frac{6}{2,57}$	$\frac{7}{2,45}$
---------------	-------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

**Абсолютні та відносні похибки.** Точність результату аналізу можна характеризувати різницею між одержаним значенням (а) та дійсним вмістом компонента (в), тобто  $\Delta a = a - v$ . Таку похибку визначення називають абсолютною. Частіше визначають відносну похибку. Вона дорівнює відношенню абсолютної похибки до дійсного вмісту даного компонента тим самим обчислюють за формулою  $\varepsilon_{\text{відн.}} = \Delta a / v$ . Взагалі відносну похибку у відсотках

$$\varepsilon_{\text{відн.}} = \Delta a \cdot \frac{100}{v}. \quad (2.5)$$

Істинний вміст компонента в досліджуваному зразку не завжди відомий. У цьому разі з ряду близьких паралельних визначень обчислюють середнє арифметичне  $\bar{x}$  за формулою (2.1).

Основними метрологічними характеристиками методики аналізу є збіжність, відтворюваність, правильність, точність, чутливість і межа виявлення.

*Збіжність* – це ступінь близькості один до одного результатів паралельних одиноких вимірювань, виконаних в однакових умовах одним і тим самим виконавцем, за один день за умови використання одних і тих самих матеріалів та апаратури.

*Відтворюваність* – це ступінь близькості один до одного результатів одиничних вимірювань, виконаних у різних умовах (наприклад, різними людьми або на різних приладах, у різні дні тощо). Відтворюваність у 1,5–2 рази нижча від збіжності.

Чим вища збіжність і відтворюваність методики (тобто менше стандартне відхилення), тим рідше в одиничних

вимірюваннях трапляються великі похибки й тим ближчі результати паралельних вимірювань.

*Правильність* характеризує близькість результатів аналізу до істинного вмісту компонента в зразку. Правильність обумовлена наявністю та значенням систематичних похибок.

*Точність* відображає близькість до нуля похибок всіх видів (як систематичних, так і випадкових).

*Чутливість* відображає здатність методу виявити різницю між близькими концентраціями (кількостями) визначуваної речовини. Якщо визначення концентрації проводять за градуовальною кривою, побудованою за стандартними зразками, то чутливість методу дорівнює тангенсу кута нахилу цієї кривої за умови даної концентрації. Якщо градуовальний графік прямолійний, то чутливість методу визначається відношенням  $x/c$ , де  $x$  – різниця аналітичних сигналів;  $c$  – відповідна їм різниця концентрацій.

*Межа виявлення* характеризує найменший вміст речовини, що визначається, відповідно до даної довірчої ймовірності. Межу виявлення визначають за допомогою градуовальної кривої за величиною виявленого мінімального аналітичного сигналу.

Розрізняють абсолютні й відносні межі виявлення. Абсолютна межа виявлення – це найменша кількість речовини, яку можна виявити даним методом. Вона виражається в одиницях маси – грамах, міліграмах, мікрограмах тощо. Відносна межа виявлення – це найменша концентрація, яку можна виявити цим методом, виражається в %, мг/мл, мкг/мл та інше.

## ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Наведіть вимоги до методів і засобів екоаналітичного контролю.
2. Поясніть різницю між якісними та кількісними методами аналізу.
3. Які є методи кількісного аналізу?
4. Поясніть систематичні та випадкові похибки

вимірювання.

5. Абсолютні й відносні похибки вимірювання та їх характеристики.

## ТЕМА 3

### ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ДОВКІЛЛЯ

У цих методах використовують хімічну взаємодію речовин. Проводять хімічну реакцію між речовиною та реагентом і спостерігають аналітичний ефект.

**Титриметричний (об'ємний) метод аналізу** ґрунтується на вимірюванні об'єму розчину реагенту відомої концентрації, витраченого на взаємодію з аналізованою речовиною за умови, що речовини вступають у реакцію в стехіометричних кількостях. Концентрація визначуваного компонента  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  моль/л [8].

Титриметричний аналіз – назва відносно нова. Хіміки старшого покоління частіше називають ці методи об'ємними. Кількість сполуки визначають у цьому разі за об'ємом (або масою) розчину реактиву, витраченого в реакції з потрібною нам сполукою. Зміна назви методів саме й пов'язане з тим, що вимірюють не лише об'єм, але й масу розчину. В останньому випадку використовують вагову бюретку, причому масу можна визначити з більшою точністю, ніж об'єм.

Реакцію ведуть до повного зв'язування сполуки, а кінець реакції – точку еквівалентності – знаходять, наприклад, за зміною забарвлення розчину або за іншими ознаками. Прагнучи не пропустити точки еквівалентності, реактив додають поступово, по краплях. Прикладом може служити визначення кількості кислоти титруванням її лугом у присутності індикатора, здатного змінювати забарвлення, якщо після точки еквівалентності з'явився навіть незначний надлишок лугу. Титриметричні методи забезпечують високу точність і швидкість визначення. На відміну від гравіметричних методів, вони дозволяють послідовно визначати кілька компонентів.

Хімічні реакції, використовувані в методах титриметрії, різноманітні. Однак усі вони відносно швидкі й здебільшого стехіометричні. Реактиви, що використовують для титрування, повинні бути стійкими під час зберігання, до дії світла тощо.



Реакцію можна використати для титрування, якщо її кінець без особливих проблем виявляється хімічними або фізичними методами.

Досить часто застосовують, наприклад, реакції, продуктом яких є малорозчинна сполука – осаджувальне титрування. Індикаторами, крім давно відомих, можуть служити деякі реагенти, спочатку запропоновані для фотометричного визначення відповідних елементів. Так, для визначення барію та сульфатів-йонів методом осадження сульфату барію успішно використовують реагент нітхромазол, синтезований спочатку як фотометричний реагент.

Більш важливі для аналітичної практики окиснювально-відновлювальні реакції (редокс-реакції). Крім широко застосовуваних класичних окиснювально-відновлювальних методів – перманганатометрії, броматометрії, цериметрії – пропонуються нові прийоми. Методи окиснювально-відновлювального титрування набули широкий розвиток.

Досить поширені комплексометричні методи титрування, в основу яких покладені реакції комплексоутворення. Відомі вони не один десяток років, але особливого значення ці методи набули в післявоєнні роки.

Титриметричні методи прості й доступні. Піпетки, бюретки (рис. 3.1), а зараз вже й удосконалені цифрові бюретки (рис. 3.2), мірні колби, конічні колби для титрування, крапельниці – от майже весь нехитрий набір устаткування. Однак інструменталізація прийшла й сюди. Насамперед це стосується фіксації кінцевої точки титрування: фізико-хімічні й фізичні методи дозволяють робити це об'єктивно.

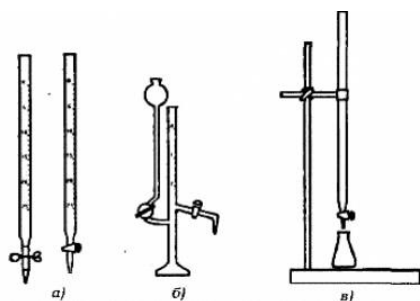


Рисунок 3.1 – Бюретки (а) та мікробюретка (б) для титрування  
закріплення бюретки (в) у штатив для титрування



Рисунок 3.2 – Цифрова бюретка

Звичайний прийом для будь-якої лабораторії – потенціометричне титрування. Розвинені й ті, що застосовують методи амперометричного титрування. Є й інші способи визначення кінцевої точки, зокрема найсучасніші – з використанням йонселективних електродів. Незвичайний метод – титрування з використанням радіоізотопів (радіометричне титрування) [8].

Інструменталізація має й іншу мету: автоматизувати операції. Не занадто складний титратор дозволяє проводити масові визначення з великою продуктивністю. Конструкції таких приладів, що випускають різні заводи й науково-виробничі об'єднання вимірювальних приладів описано в комплектації їх випуску.

Цим методом визначають загальну й карбонатну твердість води, хімічне споживання кисню (ХСК), біохімічне споживання кисню (БСК<sub>5</sub>), кислотність, лужність, уміст розчиненого кисню, концентрацію катіонів меркурію, феруму (II), аніонів Cl<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> тощо.

**Гравіметричний (ваговий) метод** ґрунтується на кількісному переведенні аналізованого компонента в малорозчинну сполуку та зважуванні продукту після виділення, промивання, висушування чи прожарювання. Цей метод не обходиться без застосування аналітичних (рис. 3.3) або технічних ваг.



Рисунок 3.3 – Ваги аналітичні механічні

Теорія гравіметричних методів аналізу передбачає вчення про утворення осадів, формулює вимоги до вагових форм тощо. Основна операція в гравіметричному аналізі – кількісне осадження обумовленого компонента. Одержаний осад повинен бути вільним від забруднень; необхідно, щоб він легко відокремлювався від розчину, інакше кажучи, відфільтровувався й промивався. Осад повинен або сам бути сполукою постійного складу, яку легко зважити (тобто сполукою нелеткою, негігроскопічною, інертною стосовно повітря), або переводитися в таку сполуку висушуванням чи прожарюванням. Такі вимоги легко пред'явити, але важко реалізувати. Важливо усунути втрати за рахунок розчинення осаду, зменшити помилки, пов'язані зі співосадженням і подальшим осадженням (на готовому осаді) сторонніх компонентів. Але ж від

гравіметричних методів потрібна насамперед висока точність. Ці методи дозволяють знизити відносну помилку визначення до 0,1 %. Однак зменшити помилки можна, лише добре володіючи теорією осадження, тому дослідження в цій сфері тривають. Гравіметричні методи поступово поступаються місцем фізико-хімічним і фізичним методам аналізу, особливо у сфері досліджень. Та й у практиці хімічного аналізу частка гравіметричних методів неухильно зменшується. Істотно, однак, що процеси осадження й співосадження привертають увагу у зв'язку з їх використанням для поділу й концентрування елементів, причому не лише в аналітичній хімії. Крім того, гравіметричні методи відіграють значну роль в елементному аналізі органічних сполук.

Метод застосовують у разі концентрації визначуваної речовини в розчині не нижче  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  моль/л.

Гравіметричним методом визначають у природних і стічних водах ферум (III) та алюміній у вигляді оксидів, хлориди – AgCl, сульфати – BaSO<sub>4</sub> в кислому середовищі, багато металів – у вигляді малорозчинних сполук з органічними реагентами – оксихінолінатів, литизонатів, широко використовується для дослідження руд, сплавів, органічних речовин тощо.

### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. У чому полягає суть титриметричного методу аналізу?
2. У чому полягає суть гравіметричного методу аналізу?

## ТЕМА 4

### ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ДОВКІЛЛЯ

Ця група методів належить до інструментальних. Як і хімічні, вона ґрунтується на хімічних реакціях, однак визначають фізичну характеристику (оптичну густину, електропровідність, окисно-відновлювальний потенціал тощо), що залежить від вмісту речовини. Загалом фізико-хімічні методи аналізу класифікують за типом фізико-хімічних явищ, які лежать в їх основі, а тому розрізняють оптичні, електрохімічні та хроматографічні методи аналізу [9].

**Оптичні** методи ґрунтуються на вимірюванні оптичних властивостей розчинів речовин, до них належать рефрактометрія, поляриметрія, фотометрія, спектрофотометрія, колориметрія, нефелометрія, турбідиметрія та інші.

**Фотометричні** методи ґрунтуються на вимірюванні інтенсивності світлового потоку, що пройшов через речовину, його розчин, а також пропущеного або відбитого суспензією речовини.

Фотометричний аналіз охоплює всі методи, що ґрунтуються на поглинанні світла в ультрафіолетовій (УФ,  $\lambda = 10 - 400$  нм), видимій (В,  $\lambda = 400 - 800$  нм) та інфрачервоній (ІЧ,  $\lambda = 800$  нм – 1000 мкм) областях електромагнітного спектра речовиною, яку визначають, чи продуктом реакції. Речовини залежно від складу можуть поглинати промені в УФ-, В- або ІЧ-областях спектра.

Поглинання світла в розчинах характеризується двома параметрами – інтенсивністю поглинання світлового потоку й довжиною хвилі поглинутого світла. Інтенсивність поглинання визначається специфічними властивостями речовини, його концентрацією та товщиною шару. У разі збільшення концентрації та товщини шару збільшується кількість молекул речовини, які поглинають світло, а тому поглинання зростає. Залежність поглинання від концентрації та товщини шару речовини виражається основним законом фотометрії – законом

Бугера (законом Бугера – Ламберта – Бера) [10]

$$I = I_0 \cdot e^{-K \cdot C \cdot h}; \quad D = \log \frac{I_0}{I} = K \cdot C \cdot h; \quad (4.1)$$

де  $I_0$  – інтенсивність падаючого світла;  $I$  – інтенсивність світла, що пройшло через речовину;  $K$  – специфічна константа речовини;  $C$  – концентрація розчину;  $h$  – товщина шару розчину.

Величину  $\log \frac{I_0}{I}$  називають оптичним поглинанням і позначають  $A$  (або  $D$ ). Ці величини ще називають оптичною густиною розчину. Коефіцієнт  $K$  являє собою показник поглинання розчину з концентрацією, що дорівнює одиниці. При  $C = 1$  моль/дм<sup>3</sup> і товщині шару  $h = 1$  см він  $= 1\%$ ,  $h = 1$  см – питомим поглинанням, позначають  $E_1^{1\%}$ . Величина оптичної густини розчину ( $D$ ) пропорційна концентрації ( $C$ ) і товщині шару ( $h$ ) цього розчину. Закон Бугера лежить в основі всіх розрахунків у методах фотометричного аналізу [10].

Потрібно мати на увазі, що фотометричному визначенню піддають речовини, які мають забарвлення або можуть поглинати в тій чи іншій області спектра. Якщо ці речовини не мають забарвлення, то проводять хімічну реакцію, за допомогою чого одержують забарвлений продукт, який піддають фотометричному визначенню. Такі реакції називають фотометричними.

**Класифікація фотометричних методів.** Залежно від довжини хвилі, способу вимірювань, ширини смуги вимірюваного випромінювання, розрізняють (рис. 4.1): колориметрію та фотоколориметрію – вимірювання світлового потоку, який пройшов через речовини візуальними й фотоелектричними способами; нефелометрію, фотонфелометрію – вимірювання світлового потоку, розсіяного суспензією речовини візуальними й фотоелектричним способами; турбидиметрію та фототурбидиметрію – вимірювання світлового потоку, пройденого через суспензію речовини візуальними та

фотоелектричними способами; спектрофотометрію – вимірювання монохроматичного (певної довжини хвилі) світлового потоку, пройденого через розчин речовини.

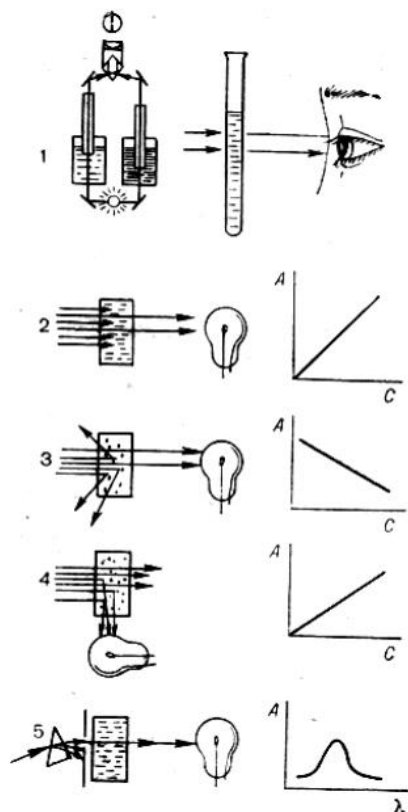


Рисунок 4.1 – Методи фотометричних визначень

- 1 – колориметрія;
- 2 – фотоколориметрія;
- 3 – турбидиметрія, фототурбидиметрія;
- 4 – нефелометрія, фотонейфелометрія;
- 5 – спектрофотометрія;
- A – поглинання;
- C – концентрація;
- $\lambda$  – довжина хвилі

Залежно від довжини хвилі розрізняють спектрофотометрію в УФ, В і ІЧ – області спектра.

### Колориметрія

У методі колориметрії візуальним методом порівнюють інтенсивність світлових потоків, пройдених через досліджуваній і стандартний розчини. Використовують декілька методів.

У методі стандартних серій інтенсивність забарвлення досліджуваного розчину речовини порівнюють з інтенсивністю

забарвлення серії стандартних розчинів різних концентрацій. За умови рівності концентрацій розчинів інтенсивність їх забарвлення однакова. Порівняння проводять у пробірках однакового діаметра, однакової форми, розміру та однакового скла. Звичайно користуються градуювальними пробірками місткістю 10–20 мл із притертими пробками (рис. 4.2).



Рисунок 4.2 – Градуювальна пробірка

Метод зрівнювання забарвлень виконують на спеціальних приладах колориметрах, використовуючи залежність між інтенсивністю забарвлення й товщиною шару  $h$ . За умови рівності інтенсивності забарвлення двох розчинів речовини з різною концентрацією  $C$  добуток  $C_1 \cdot h_1$  одного розчину дорівнює  $C_2 \cdot h_2$  другого розчину

$$D_1 = D_2; \quad \varepsilon \cdot C_1 \cdot h_1 = \varepsilon \cdot C_2 \cdot h_2; \quad C_1 \cdot h_1 = C_2 \cdot h_2. \quad (4.2)$$

У методі розбавлення досліджуваній розчин розбавляють у мірному циліндрі розчинником до зрівнювання інтенсивності його забарвлення із забарвленням стандартного розчину, налитого в циліндр такого самого діаметру. У цьому методі справедлива рівність:  $C_1 / V_1 = C_2 / V_2$ , де  $C_1$  і  $C_2$  – концентрації стандартного й досліджуваного розчину;  $V_1$  і  $V_2$  – об'єм розчинів.

*Апаратура.* Найпростіший колориметр (рис. 4.3) складається з двох скляних циліндрів, що опускають у стаканчики (кювети) з розчинами – стандартним і досліджуваним.

Через кювети, розчини та скляні циліндри проходять два пучки світла, інтенсивність котрих порівнюють в окулярному пристрої. Під час роботи з колориметром кремальєрами (ручками із шестернями та зубчатими рейками) регулюють висоту опускання скляних циліндрів, зрівнюючи забарвлення



світлових потоків (див. рис. 4.3).

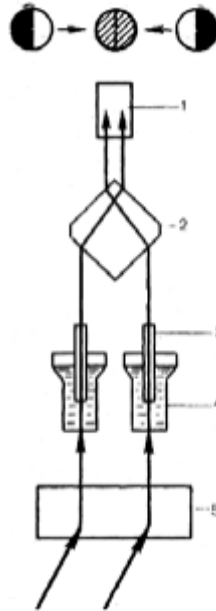


Рисунок 4.3 – Колориметр Дюбоска:  
1 – окуляр; 2 – призма; 3 – циліндри занурення;  
4 – циліндри; 5 – дзеркало

Потім за шкалами визначають товщину шару розчину в кожному циліндрі й розраховують концентрацію досліджуваного розчину.

Для візуальної колориметрії застосовують більш досконалий колориметр КОЛ-1М. За своєю будовою та принципом дії він дуже схожий на попередній колориметр. Особливості будови – наявність електроосвітлювача, диска зі світлофільтрами, захисного кожуха для кювет та деякі інші деталі. Будова цих приладів більш детально розглядається в наступному розділі.

Візуальний спосіб порівняння інтенсивності світлових потоків використовують також у фотометрах, у яких світлові потоки зрівнюють за допомогою діафрагми або оптичного клину. На цьому принципі працюють візуальні фотометри ФМ-56 і ФМС-56. Під час розрахунків використовують

калібрувальні графіки, побудовані на стандартних розчинах [10].

*Застосування колориметрів.* Колориметричний аналіз широко використовують для визначення домішок феруму й важких металів у досліджуваних пробах (зразках), забарвлення рідин і рН середовища. Домішки феруму визначають реакцією із сульфосаліциловою кислотою з додаванням розчину амоніаку або роданідом (амонію чи калію). Із цими реактивами ферум утворює забарвлені сполуки, розчини яких можна досліджувати колориметрично. Домішки важких металів визначають за реакціями з натрій сульфідом у присутності оцтової кислоти, порівнюючи забарвлення із приготовленим еталоном. рН середовища колориметричним методом визначають, зрівнюючи забарвлення індикатора, доданого до аналізованого розчину, із забарвленням індикатора, доданого до буферного розчину з певним рН. Використовують індикатори, що мають перехід забарвлення в досліджуваному діапазоні рН.

### **Фотоколориметрія**

У фотоколориметрії вимірювання інтенсивності світлових потоків проводять за допомогою фотоелементів. Фотоелементи – прилади, що перетворюють світлову енергію в електричний струм. Зміна інтенсивності світлового потоку викликає зміну електричного струму виробленого фотоелементом.

Фотоколориметричні методи – це кількісне визначення концентрації речовини з поглинання світла у видимій та ближній ультрафіолетовій області спектра. Поглинання світла вимірюють на фотоелектричних колориметрах (КФК-2, КФК-3, ФЕК – 56М та інших)

Розчини для фотоколориметрії повинні відповідати таким вимогам: мати інтенсивне забарвлення, бути розведеними та прозорими, щоб виключити розсіювання світла; стійкими (не розшаровуватися), у них не повинні протікати фотохімічні та інші реакції, що впливають на хід аналізу.

Аналітичну довжину хвилі ( $\lambda$ ) вибирають методом фотоколориметрування одного й того самого розчину при різних світлофільтрах. Оптимальне значення  $\lambda$  відповідає найбільшому

світлопоглинання аналізованого розчину, при цьому колір світлофільтра повинен доповнювати забарвлення аналізованого розчину до білого. У разі правильного підбору умов аналізу градувальний графік є пряма лінія в координатах  $A - C$ , де  $C$  – молярна концентрація розчину. Замість концентрації  $C$  за віссю абсцис можна відкладати значення об'єму аліквоти ( $V$ ) стандартного розчину або ж маси речовини в ньому. Вид графіка при цьому має зберігатися.

Товщину шару аналізованого розчину під час фотоколориметрування можна варіювати від 0,2 см до 5 см. Відносна похибка вимірювань мінімальна й становить 0,5–1,0 %. Найбільш часто використовують кювети з товщиною шару 1 см.

Розрізняють дві основні групи фотоколориметрів: однопроменеві з одним фотоелементом і двопробеневі з двома.

Великого поширення набули фотоколориметри, що працюють за диференційною схемою, тобто двопробеневі (КФК).

Кювети, що використовують у фотоколориметрії, виготовляють із кварцу або спеціальних сортів скла. Вони мають певну товщину, що враховують у разі розрахунків. Під час роботи використовують абсолютно чисті кювети, оскільки навіть незначне забруднення змінює показники приладів. На шляху світлового потоку у фотоколориметрах ставлять світлофільтри, які пропускають певну частину спектра, що поглинається речовиною. Фотоколориметри забезпечуються набором світлофільтрів (5–11 шт.). Смуги пропускання світлофільтрів охоплюють увесь діапазон світлових променів. Світлофільтри підбирають експериментально або керуючись даними, наведеними в таблиці 4.1 [10].

В аналітичній практиці використовують декілька марок двопробневих фотоколориметрів – ФЕК-М; ФЕК-Н-57; ФЕК-60 та інші.

Усе частіше в аналітичній практиці застосовують однопробневі фотоколориметри, значно зручніші в експлуатації та які вважають більш сучасними (КФК-2, КФК-3М та інші). Оптична схема цих приладів нагадує одне плече

двопроменевих фотоколориметрів. Під час роботи такого приладу у світловий пучок вводять почергово розчин порівняння й досліджуваній розчин. Величини пропускання або поглинання фіксуються приладом.

Таблиця 4.1 – Дані для підбору світлофільтрів

Видимий колір розчину	Частина спектру, що поглинається, нм	Колір поглинутої частини світлового потоку
Жовто-зелений	400–450	Фіолетовий
Жовтий	450–480	Синій
Помаранчевий	480–490	Зелено-синій
Червоний	450–500	Синьо-зелений
Пурпуровий	500–560	Зелений
Фіолетовий	560–575	Жовто-зелений
Синій	575–590	Жовтий
Зелено-синій	590–625	Помаранчевий
Синьо-зелений	625–750	Червоний

Крім фотоколориметрії, використовують фотонейлонометрію та фототурбидиметрію, принципи яких аналогічні описаному.

Метод *диференційної фотометрії* застосовують для розширення діапазону фотометричних вимірювань, яких не можна проводити під час поглинання  $A > 1,2$ . Розчином порівняння в методі служить стандартний розчин речовини з більш низькою, ніж в аналізованому розчині, концентрацією. На фотоколориметрі при цьому фіксується різниця поглинання аналізованого та стандартного розчину. Наприклад, якщо поглинання стандартного розчину 1,2, а аналізованого – 1,8, прилад покаже різницю поглинань  $A = 1,8 - 1,2 = 0,6$ . Концентрацію розчину визначають за калібрувальним графіком, побудованим за значеннями поглинання серії стандартних розчинів.

У *фотометричному титруванні* використовують фотометричну індикацію точки еквівалентності. Для застосування фотометричного титрування необхідно, щоб досліджувана речовина, титрант або продукт реакції володіли

поглинанням в оптичному спектрі. Під час титрування проходять зміни концентрації речовин і спостерігаються лінійні зміни поглинання. На момент еквівалентності реакція закінчується та змінюється характер змін оптичного поглинання розчину. Побудувавши графік залежності поглинання – об'єм титранту у вигляді кривої титрування, графічним методом знаходять точку перетину кривої титрування, яка є точкою еквівалентності.

В *екстракційно-фотометричному* методі одну або частину речовин екстрагують відповідним органічним розчинником, розділяючи суміш, і потім фотометричним способом визначають концентрацію речовини, що була екстрагована в органічній фазі або залишена у водній фазі. Для проведення екстракційно-фотометричного аналізу часто використовують одержані забарвлені комплексні сполуки, добре розчинні в органічних розчинниках.

Фотометричні методи високочутливі, розроблені для визначення практично всіх хімічних елементів, крім інертних газів; із їх допомогою визначають як макро-, так і мікрокількості (до 10–8 %) аналізованого компонента. Методи фотометрії широко застосовують в аналізі природних об'єктів: повітря, поверхневих вод, ґрунту, донних мулів, рослин, а також стічних вод, газоподібних викидів, відходів промисловості. Наприклад, катіони купрум(II) визначають у вигляді діетилдитіокарбамату купрум(II) жовтого кольору, чи аміачного комплексу  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  волошково-синього кольору; ферум(III) – у вигляді роданідного комплексу  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  криваво-червоного кольору чи сульфосаліцилату (залежно від рН середовища окремо можна визначити вміст Fe(II) і Fe(III));  $\text{Al}^{3+}$  утворює рожеві комплекси з алюміноном в ацетатному буфері [11].

### **Спектрофотометрія**

Спектрофотометрія (абсорбційна) – фізико-хімічний метод досліджень розчинів і твердих речовин, оснований на вивченні спектрів поглинання в ультрафіолетовій (200–400 нм), видимій (400–760 нм) та інфрачервоній (>760 нм) областях спектра. Основна залежність, що вивчається в спектрофотометрії –

залежність інтенсивності поглинання падаючого світла від довжини хвилі.

Спектрофотометрію широко застосовують під час вивчення будови та складу різних сполук (комплексів, барвників, аналітичних реагентів тощо), для якісного та кількісного аналізу речовин (визначення слідів елементів у металах, сплавах, технічних об'єктах). Прилади спектрофотометрії – спектрофотометри СФ-4; СФ-8; СФ-46; СФ-56; СФ-2000, СФ-102; СФ-104; СФ-201.

Спектрофотометрія, як і колориметрія, ґрунтується на законі світлопоглинання – законі Бугера – Ламберта – Бера. Прилади, що застосовують у спектрофотометрії, більш складні, ніж прилади, використовувані у фотоколориметрії. Найбільш точним і зручним у роботі є спектрофотометр СФ-4. Прилад забезпечений кварцовою оптикою та дозволяє вимірювати оптичну густину або пропускання в області 210–1100 нм, тобто охоплює ближню ультрафіолетову, видиму та ближню інфрачервону області спектра.

Спектрофотометричний метод ґрунтується на вимірюванні за допомогою спектрофотометра світлопоглинання розчину в монохроматичному потоці світла. Світлопоглинання в спектрофотометрі також вимірюється фотоелементами. Та в ньому є призма, або дифракційна решітка та щілина, які дозволяють розкласти світловий потік на спектр, відібрати й направити в кювету з досліджуванним розчином світло з необхідною довжиною хвилі, або світловий потік із вузькою ділянкою спектра, що поглинає досліджувана сполука розчину [11].

### **Фотоколориметри**

Крім візуальних методів застосовують також фотоколориметричні, що ґрунтуються на вимірюванні оптичної густини або пропускання за допомогою фотоелементів. Фотоелемент являє собою металеву пластинку, покриту шаром напівпровідника (селеном, сріблом, сульфатом тощо). Світловий потік, попадаючи на фотоелемент, збуджує в ньому електричний струм. У звичайних умовах сила струму не пропорційна

інтенсивності світлового потоку, тому необхідна побудова калібрувальної кривої.

Розрізняють дві основні групи фотоколориметрів: однопроменеві з одним фотоелементом і двопроменеві з двома. Схема однопроменевого фотоколориметра показана на рисунку 4.4.

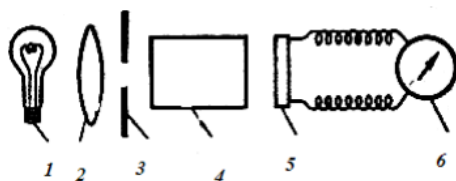


Рисунок 4.4 – Схема однопроменевого фотоколориметра:  
1 – лампа, 2 – лінза, 3 – регулювальна діафрагма, 4 – кювета,  
5 – фотоелемент, 6 – гальванометр

Світло від лампи 1 проходить спочатку через лінзу 2 і регулювальну діафрагму 3, біля якої поміщують світлофільтр. Потім світло проходить через кювету 4, що містить забарвлений розчин, і потрапляє на фотоелемент 5, сполучений із гальванометром 6.

Для роботи із цим колориметром потрібно попередньо приготувати серію стандартних розчинів із точно відомими концентраціями досліджуваної речовини. Кожний стандартний розчин наливають у кювету і визначають силу струму за гальванометром. За одержаними результатами будують графік залежності сили струму розчину від його концентрації, тобто калібрувальну криву. Потім визначають силу струму досліджуваного розчину й за калібрувальною кривою визначають його концентрацію. За однопроменевою схемою сконструйовані фотоколориметри КФК-2, КФК-3М та деякі інші.

### **Фотоколориметр КФК-2**

Колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2 (рис. 4.5, 4.6) є однопроменевим приладом, але за принципом роботи схожий на КФК, ФЕК-56М, ФЕК-56 [9].

За оптичною схемою світло від лампи проходить систему лінз, світлофільтр, кювету з розчином порівняння або з досліджуваним розчином і потім попадає на пластинку, що розділяє світловий потік на два пучки до двох фотоелементів, заведених на мікроамперметр. Один із фотоелементів призначений для фіксації спектра в дуже низькій області (рис. 4.7).

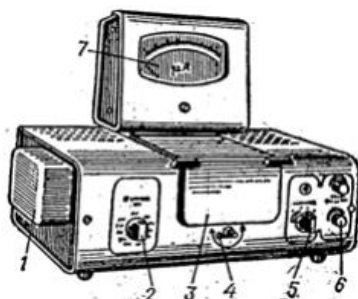


Рисунок 4.5 – Зовнішній вигляд КФК – 2:

- 1 – освітлювач;
- 2 – ручка введення кольорових світлофільтрів;
- 3 – кюветне відділення;
- 4 – ручка переміщення кювет;
- 5 – ручка (введення фотоприймачів у світловий потік) «Чутливість»;
- 6 – ручка настройки приладу на 100 % пропускання;
- 7 – мікроамперметр



Рисунок 4.6 – Колориметр фотометричний концентраційний КФК-2



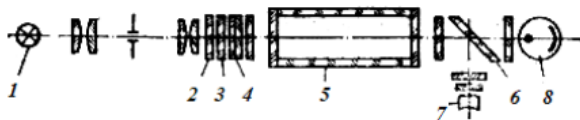


Рисунок 4.7 – Оптична схема КФК-2:

- 1 – джерело світла; 2 – теплозахисний світлофільтр;
- 3 – нейтральний світлофільтр; 4 – кольоровий світлофільтр;
- 5 – кювета з досліджуванним розчином або розчином порівняння;
- 6 – пластинка, що ділить світловий потік на два потоки;
- 7 – фотодіод; 8 – фотоелементи

КФК-2 призначений для вимірювання коефіцієнтів пропускання та абсорбційності (поглинання) розчинів і твердих тіл в окремих ділянках діапазону довжини хвиль 315–980 нм, що виділяються світлофільтрами, а також для визначення концентрації речовин у розчинах. Крім цього, колориметр дозволяє вимірювати коефіцієнти пропускання зависей, емульсій і колоїдних розчинів у світлі, що проходить.

#### *Будова приладу*

Фотоколориметр складається з блоку живлення та оптичного блоку. До оптичного блоку входять освітлювач, оправка з оптикою, світлофільтри, кюветне відділення з кюветотримачем, фотометричний пристрій із підсилювачем постійного струму й елементами регулювання, прилад реєстрації.

Освітлювач являє собою галогенну малогабаритну лампу типу КГМ. Конструкція освітлювача забезпечує переміщення лампи в трьох взаємно перпендикулярних напрямках для її правильного установа. В оправу вмонтовані конденсор, діафрагма та об'єктив.

Кольорові світлофільтри вмонтовані в диск. Світлофільтр уводять у світловий пучок за допомогою ручки. Робоче положення кожного світлофільтра фіксується.

Кюветотримач розташований під кришкою в кюветному відділенні. Під час роботи в кюветному відділенні одночасно знаходяться дві кювети – із розчинником (чи нульовим

розчином) і забарвленим розчином (досліджуваним). Перестановку кювет у світловому пучку здійснюють повертанням ручки до упору.

У фотометричний пристрій входять: фотоелемент Ф-26, фотодіод ФД-24ДО, світлоділильна пластинка й підсилювач. Вмикання фотоприймачів здійснюють за допомогою ручки.

За прилад реєстрації використовують мікроамперметр типу М907-10, шкала якого проградуєвана для визначення поглинання та коефіцієнтів пропускання.

*Методика роботи з приладом.* Фотоколориметр необхідно увімкнути в мережу за 15 хв до початку вимірювань. Під час прогрівання кюветне відділення повинне бути відкрите (водночас завіса перед фотоприймачами перекриває світловий пучок).

Ручкою ввести необхідний за родом вимірювання кольоровий світлофільтр. Потім установити мінімальну чутливість приладу, для чого ручку «Чутливість» поставити в положення «1», а ручку «Установка 100 грубо» – у крайнє ліве положення.

Перед вимірюванням під час перемикання фотоприймачів необхідно перевірити установку стрілки мікроамперметра на нуль за шкалою коефіцієнтів пропускання при відкритому кюветному відділенні. У випадку зсуву стрілки від нульового положення її необхідно підвести до нуля за допомогою потенціометра «Нуль».

Ввести у світловий потік кювету з водою, закрити кришку кюветного відділення. Ручками «Чутливість», «Установка 100 грубо» й «Точно» встановити нуль за шкалою поглинання. Ручка «Чутливість» може знаходитися в одному з трьох положень: «1», «2» чи «3».

Потім повертанням ручки кювета з водою замінити на кювету із забарвленим досліджуваним розчином. Зробити відлік за шкалою значень поглинання. Вимірювання проводять 3–5 разів, після чого остаточне значення вимірюваного поглинання визначають як середнє арифметичне з усіх одержаних значень.

*Вибір світлофільтрів* – налити розчин у кювету та

провести вимірювання з усіма світлофільтрами, побудувати криву, відкладаючи на горизонтальній осі довжину хвилі, що відповідає максимуму коефіцієнта пропускання світлофільтра, указанного в паспорті колориметра, а за вертикаллю – відповідні значення оптичної густини розчину. Беруть той світлофільтр, де величина оптичної густини буде максимальна.

*Вибір кювет* проводять візуально, якщо не вказано в методиці дослідження. Якщо розчини мало забарвлені, беруть кювети з великою робочою довжиною, якщо інтенсивно забарвлені (темні) – з малою робочою довжиною.

Фотоелектроколориметри застосовують на підприємствах водопостачання, металургії, хімічній, харчовій промисловості, с/г, медицині.

Нормальні умови роботи:

- температура – 10–35 °С;
- відносна вологість – 45–80 %;
- напруга в мережі  $220 \pm 4,4$  В.

Межі вимірювання:

- коефіцієнт пропускання – 0–100 %;
- оптична густина – 0–2;
- абсолютна похибка 0,5–1 %.

Робоча довжина кювет: 5, 10, 20, 30, 50 мм.

Час безперервної роботи – 8 год.

Маса КФК-2 – 12 кг.

Під час роботи з фотоколориметром потрібно додержуватися техніки безпеки:

- заземлення приладу;
- чистого приміщення (без пилу, газів, парів кислот);
- халата.

### **Спектрофотометри**

Для вимірювання спектрів використовують спектральні прилади-спектрофотометри, що складаються з джерела випромінювання, диспергированого елемента, кювети з досліджуваною речовиною, пристрою для ресстрації.

Основна характеристика спектрофотометрів: точність визначення довжини хвилі випромінювання й величини

пропускання, роздільна здатність і світлосила, час сканування спектра. Спектрофотометри, зазвичай, забезпечують набором додатків для одержання спектрів відбивання, роботи зі зразками при низьких і високих для вимірювання характеристик джерел і приймачів випромінювання тощо.

### **Спектрофотометр СФ – 46**

Однопроменевий спектрофотометр СФ-46 із вмонтованою мікропроцесорною системою (рис. 4.8) призначений для вимірювання пропускання, оптичної густини рідких і твердих речовин в області 19-нм. Елементом диспергування є дифракційна решітка з перемінним кроком і криволінійним штрихом (рис. 4.9) [12].

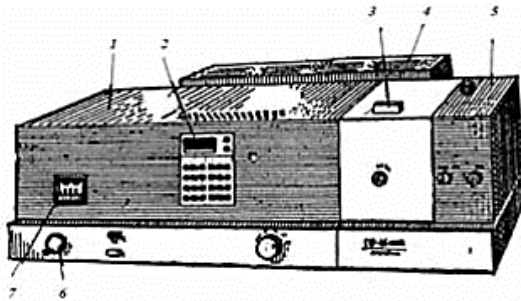


Рисунок 4.8 – Зовнішній вигляд спектрофотометра СФ – 46:

- 1 – монохроматор; 2 – мікропроцесор; 3 – кюветне відділення;
- 4 – освітлювачі; 5 – камера з фотоприймачами й підсилювачами;
- 6 – ручка обертання дифракційної ґратки;
- 7 – шкали довжин хвиль

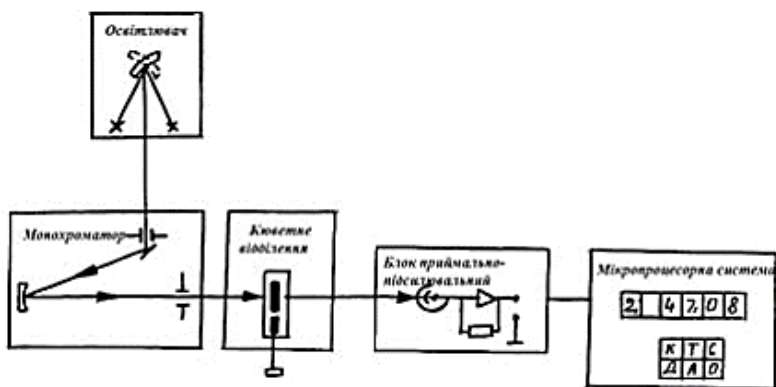


Рисунок 4.9 – Блок-схема спектрофотометра СФ-46

Джерела та приймачі випромінювання ті самі, що і в приладі СФ-26. У спектрофотометрі забезпечені такі режими роботи: вимірювання пропускання  $T$ , оптичної густини  $D$ , концентрації  $C$ , швидкості зміни оптичної густини (рис. 4.9).

Принцип вимірювань – загальний для всіх однопроменевих спектрофотометрів.

### Спектрофотометр СФ-14

Реєструвальні двопроменеві спектрофотометри СФ-10, СФ-14 та СФ-18 призначені для вимірювання пропускання (оптичної густини) прозорих і каламутних середовищ та коефіцієнтів дифузного відображення твердих і порошкоподібних речовин у видимій області спектра. Спектрофотометри складаються з освітлювача, подвійного призмового монохроматора, фотометра поляризаційного типу, приймально-підсилювальної частини та записувального механізму.

Зовнішній вигляд спектрофотометра СФ-14 наведений на рисунку 4.10. На платі 5 змонтована кюветна камера 4 для розміщення прозорих зразків, що вимірюють на пропускання, та інтегруюча куля 8.

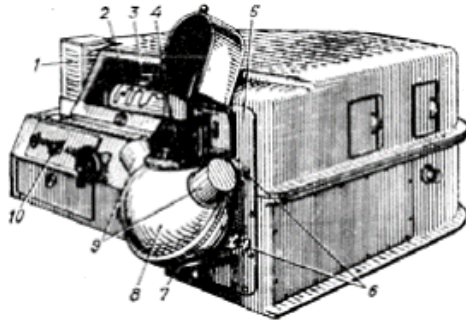


Рисунок 4.10 – Зовнішній вигляд спектрофотометра СФ – 14:  
 1 – освітлювач із кожухом; 2 – барабан із бланком для запису спектрів; 3 – перо; 4 – кюветна камера; 5 – плата, на якій змонтована кюветна камера; 6 – ручки регулювання положення екранів, що запобігають потраплянню світла на фотоелемент;  
 7 – кювета для порошків, що вимірюють на відображення; 8 – інтегруюча куля; 9 – кишень; 10 – регулятор швидкості розгортання спектра

Для вимірювання коефіцієнтів пропускання рідин є набір парних кювет із товщиною шару 5, 10, 20 і 50 мм.

Тверді прозорі зразки й кювети з рідиною поміщають у спеціальні тримачі, виконані у вигляді тисків, і затискають гвинтом. Тримач із досліджуванним розчином уставляють у спрямовальну правої частини (за ходом променів) кюветного відділення, а стандартний розчин поміщають ліворуч.

Порошки, що вимірюють на відображення, поміщають у кювету 7, розташовану на місці правого по ходу променів еталона. Для виключення дзеркальної складової відображення є кишень 9, які можна встановити в бокові отвори кулі замість заглушок.

Усередині потрапляння світла від зразка безпосередньо на фотоелемент під час вимірювання абсолютних значень коефіцієнтів дифузного відображення – нижній екран і пропускання – верхній екран (за методом Тейлора). Для вмикання екранів необхідно відтягнути ручку 6.

Вимірювання абсолютних значень коефіцієнтів дифузного відображення або пропускання описане далі.

Спочатку записують лінію 100 %-го пропускання в разі

нейтрального положення екранів відносно світлових потоків; при цьому ручки 6 уставлені в кулю. Потім замість еталона до вікна кулі в робочий потік поміщають зразок, що вимірюють на відображення. Відтягнувши нижню ручку 6 до упору, екран ставлять у положення, при якому пряме світло від зразку не попадає на фотоелемент. Наступний запис дає значення абсолютного коефіцієнта дифузійного відображення зразка за спектром.

Під час вимірювання абсолютних значень коефіцієнтів дифузійного відображення зразок поміщають у праве по ходу променів вхідне вікно кулі, за допомогою ручки 6 установлюють верхній екран, нижній екран при цьому повинний займати нейтральне положення відносно світлових потоків.

Результати всіх вимірювань автоматично записують на спеціальному бланку 2, що має вигляд сітки, за віссю абсцис нанесена рівномірна шкала довжин хвиль від 400 нм до 750 нм із ціною поділок 2 нм, а за віссю ординат – рівномірна шкала оптичної густини від 0 до 2,5 із ціною поділок 0,0125 і пропускання (відображення) від 0 до 100 % із ціною поділок 0,5 %.

Спектрофотометр СФ-14 має два діапазони вимірювання пропускання (0–100 % і 0–10 %) і два діапазони вимірювання оптичної густини (0–2,5 і 0–1,0), що дозволяє підвищити чутливість і точність вимірювань. Тривалість записування – 2–4,5 хв.

Спектрофотометри мають похибку визначення  $\pm 1$  %.

Нині існує багато спектрофотометрів нового покоління (рис. 4.11 – 4.13) [12].



Рисунок 4.11 – Спектрофотометр СФ-56



Рисунок 4.12 – Спектрофотометр СФ-2000

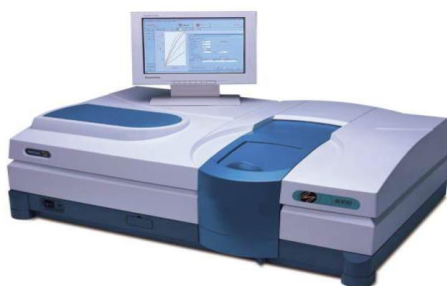


Рисунок 4.13 – Спектрофотометр Cary 6000



## УФ- спектрометрія

Фотоколориметричні вимірювання мають велику похибку (до 5 %), оскільки у фотоколориметрах світлові потоки мають широку смугу спектра – 40–80 нм і не є хроматичними. Більш точно аналіз проводять на спектрофотометрах, у яких світловий потік, пройдений через кювету, має одну довжину хвилі (монохроматичний). Розклад білого світла в спектр на спектрофотометрах здійснюють за допомогою призм (або дифракційних ґраток). Повертаючи призму на кювету з розчином через щілину, можна спрямувати світлові промені різної довжини хвиль (рис. 4.14).

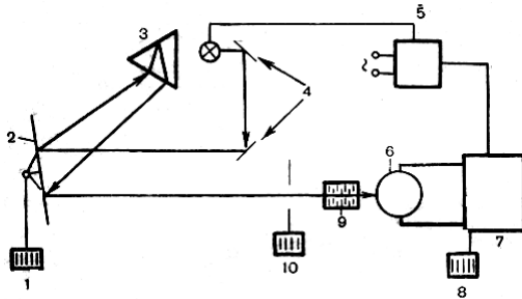


Рисунок 4.14 – УФ-спектрофотометр:

- 1 – ручка встановлення довжини хвиль; 2 – обертальне дзеркало;
- 3 – призма; 4 – дзеркало; 5 – стабілізатор; 6 – фотоелемент;
- 7 – підсилювач; 8 – ручка встановлення відлікового потенціометра; 9 – кювета;
- 10 – ручка встановлення ширини щілини

Поглинання розчинів речовин на спектрофотометрах вимірюють за умови довжини хвилі максимуму поглинання. Це дозволяє аналізувати суміші речовин, що мають максимуми поглинання при різних довжинах хвиль. Значного поширення набули УФ-спектрофотометри типів СФ-4А, СФ-16; СФ-26 з кварцовою оптикою, не здатні до реєстрації, а результат спостерігають за шкалою приладу візуально.

Розрахунок концентрацій речовин за даними поглинання, одержаних на спектрофотометрі, здійснюють за допомогою

калібрувальних графіків або за законом Бугера, якщо відома величина молярного або питомого поглинання. Багато речовин характеризуються максимумом поглинання й величиною молярного або питомого поглинання, наприклад,  $K_2Cr_2O_7$  ( $\lambda = 455$  нм,  $E_{1\%} = 1800$ , вода, 0,9н  $H_2SO_4$ ) [11].

Розчинники, що застосовують для спектрофотометричних визначень, мають певні межі пропускання, обмежені власним поглинанням розчинника, наприклад, нижній поріг пропускання води 200 нм, етанолу – 210 нм. Спектроскопія в УФ- і В- області набула значного поширення для вивчення структури (якісної ідентифікації) речовин та їх кількісного визначення.

### **Молекулярна спектроскопія**

Ґрунтується на спостереженні коливальних та обертових спектрів поглинання (ІЧ-область). Спектрофотометри ІЧ-області спектра останніх моделей працюють за двопроменевою схемою. Найбільшого поширення набули ІЧ-спектрофотометри ИКС-14, ИКС-21, ИКС-22 та деякі інші. Оптична частина ІЧ-спектрофотометрів (призми, лінзи, кювети) виготовляється з матеріалів, здатних пропускати інфрачервоні промені – скла, кварцу, NaCl, KBr, LiF, CaF<sub>2</sub>. Джерелом теплових променів служать нагріті електрострумом пресовані стрижні з тонко подрібненої суміші оксидів цирконію, торію, церію (штифти Нернста) й стрижні (глобари) з карбіду силіцію. Випромінювання приймається термоелементами, що генерують е.р.с. під час нагрівання місця спайки двох металів і болометрами, що змінюють опір електричному струму під час зміни температури. Вимірювання в ІЧ-області широко застосовують із метою ідентифікації речовин, установлення їх будови й починають застосовувати для кількісного визначення речовин [12].

### **Рефрактометрія. Рефрактометри**

Рефрактометрія ґрунтується на вимірюванні кута заломлення світлового променя під час переходу його з одного середовища до іншого.

Показник заломлення залежить від природи й густини речовини, його концентрації, температури, тиску середовища й

довжини хвилі падаючого світла. За інших постійних умов показник заломлення пропорційний лише концентрації речовини.

Швидкість поширення світла в різних середовищах різна. Цією обставиною пояснюють явище заломлення світла, тобто відхилення світлових променів від первинного напрямку на межі розділу двох середовищ. Заломлення світла оцінюється абсолютним і відносним показниками заломлення світла.

Абсолютним показником заломлення світла  $N$  для цієї речовини називають відношення швидкостей світла у вакуумі  $V_v$  і в цьому середовищі  $V_c$

$$N = \frac{V_v}{V_c}. \quad (4.3)$$

Оскільки швидкість світла у вакуумі більше швидкості світла в будь-якому іншому середовищі, то  $N$  завжди більше одиниці.

На рисунку 4.15 зображено заломлення світлового променя на межі вакууму зі щільнішим оптичним середовищем. Тут має місце рівність [9]

$$\frac{V_v}{V_c} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad \text{або} \quad N = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}. \quad (4.4)$$

Якщо промінь переходить із середовища менш оптично щільного (I) у середовище більше оптично щільне (II), то кут падіння ( $\alpha$ ) завжди більший від кута заломлення ( $\beta$ ). Цей загальний випадок заломлення світлового променя на межі двох оптичних середовищ характеризується відносним показником заломлення  $n$

$$n_{\text{відн}} = \frac{V_I}{V_{II}}, \quad (4.5)$$

де  $V_I$  і  $V_{II}$  – швидкості поширення світла в першому та другому середовищі.

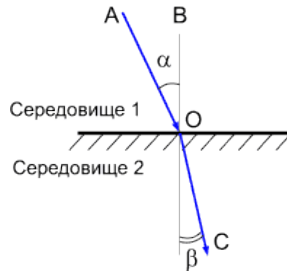


Рисунок 4.15 – Зміна напрямку світлового променя на межі вакууму з оптичним середовищем

Для рефрактометрії найбільш важлива залежність показника заломлення від довжини хвилі світла, що падає. Цю залежність називають дисперсією (dispergere – розсіянй).

Дисперсія, так само, як і показник заломлення, залежить від природи речовини. Чим більша різниця в показниках заломлення для двох хвиль якої-небудь довжини  $X_1$  і  $X_2$ , тим більше дисперсія.

Під час рефрактометричних вимірів необхідно враховувати залежність показника заломлення від температури; вимірювання показників заломлення речовин проводять при постійній температурі. Якщо виміри проводять із метою ідентифікації чистої речовини, то температура досліду повинна відповідати табличним значенням коефіцієнтів заломлення.

У процесі перекристалізації твердого тіла з однієї алотропної модифікації в іншу або в процесі зміни тиску для газових середовищ, показник заломлення речовини набуває різних значень відповідно до зміни густини речовини.

Існує зв'язок між явищем рефракції та поляризацією речовини в електромагнітному полі видимого світла. У результаті поляризації речовини (молекул, атомів) потік світлових часток-фотонів відхиляється від заданого напрямку. Отже, заломлення променя може залежати не лише від зовнішніх чинників, але й від внутрішньої структури речовини.

Для визначення показника заломлення в найбільш уживаних приладах використовують вимірювання кута повного внутрішнього віддзеркалення. Принципова схема вимірювального пристрою репрезентована на рисунку 4.16 [10].

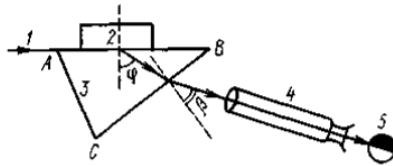


Рисунок 4.16 – Принципова схема рефрактометра:  
 1 – промінь світла, 2 – кювета, 3 – вимірювальна призма,  
 4 – трубка, 5 – поле зору

Основною частиною приладу є вимірювальна призма 3 з оптичного скла з точно відомим показником заломлення  $N$ . Джерелом світла служить натрієва лампа або газорозрядна трубка (воднева, гелієва або ртутна), що дає лінійчатий спектр. У рефрактометрі Аббе освітлення проводять білим (немонохроматичним) світлом, проте завдяки призмі Амічі, що пропускає жовті промені без зміни, показник заломлення в цих приладах належить до D-лінії натрію.

Промінь світла 1 падає на кювету 2, що знаходиться на вхідній грані АВ вимірювальної призми 3. Вхідна грань знаходиться в оптичному контакті з досліджуваною рідиною та служить межею розділення, на якій відбувається заломлення та повне внутрішнє віддзеркалення. Промінь, відповідний граничному куту  $\varphi$ , називають граничним променем. Після заломлення на межі вихідна грань призми ВС – повітря він утворює з нормаллю до грані ВС кут  $\beta$ . Якщо кут  $\varphi$  близький до граничного, поле зору 5 трубок 4 виявляється розділеним на світлу (освітлену) й темну (неосвітлену) частини. У цьому стані відліковий пристрій вимірювального приладу показує точну (до десятих частин градуса) величину кута  $\beta$ . Показник заломлення  $n$  досліджуваної рідини розраховують за формулою [14]

$$n = \sin \alpha \sqrt{N^2 - \sin^2 \beta}, \quad (4.6)$$

де  $\alpha$  – кут заломлення вимірювальної призми;  $N$  – її показник заломлення.

Цілком зрозуміло, що під час вимірювання за схемою, зображеною на рисунку 4.16, повинна додержуватися умова  $n < N$ , тобто показник заломлення досліджуваної речовини повинен бути менше від показника заломлення вимірювальної призми. Це зазвичай обмежує інтервал значень  $n$ , доступних для дослідження з даною призмою. Тому в комплект рефрактометра входить декілька призм, що дозволяють працювати в різних значеннях показника заломлення.

Найбільш відомі конструкції рефрактометрів типу Пульфріха й типу Аббе. Крім методу граничного кута для вимірювання показника заломлення, використовують метод призми, а також імерсійний, інтерференційні та деякі інші методи.

Показник заломлення в імерсійному методі знаходять при якісному порівнянні досліджуваної речовини з еталонними середовищами. Щоб знайти показник заломлення, наприклад, яких-небудь мінеральних зерен або кристалів, їх послідовно розглядають під мікроскопом у рідинах із відомими показниками заломлення. За допомогою смужки Бекке або інших ефектів визначають, яку більшу чи меншу величину показника заломлення має досліджувана речовина порівняно з еталонним середовищем. Смужка Бекке з'являється в разі слабкого порушення фокусування мікроскопа як тонка світла смужка на межі двох середовищ унаслідок заломлення світла. Для визначення показника заломлення використовують властивість смужки Бекке переходити під час підняття тубуса мікроскопа на середовище з вищим показником заломлення, а під час опускання тубуса – на середовище з нижчим значенням цієї величини. Мінімальний розмір зерна, за якого виявляється цей ефект, становить 1–2 мкм. За допомогою смужки Бекке уловлюють різницю між показниками заломлення на 0,001. Імерсійний набір для визначення показника заломлення

складається з 50–100 рідин із різними показниками заломлення.

Показники заломлення визначають на спеціальних приладах – рефрактометрах, що працюють на принципах вимірювання максимального кута заломлення. Працюють із приладами типу РЛ-2, ИРФ-22, РДУ (рис. 4.17).

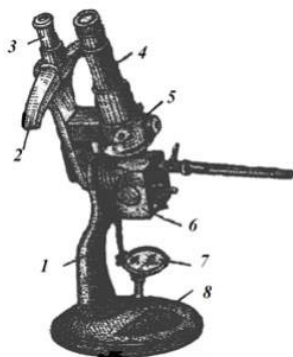


Рисунок 4.17 – Рефрактометр РДУ (рефрактометр дисперсійний універсальний):

- 1 – стійка; 2 – секторна шкала відліку; 3 – лупа для відліку;  
4 – зорова труба; 5 – компенсатор; 6 – призмий блок;  
7 – дзеркало; 8 – основа

Попередньо за експериментальними даними будують градувальний графік у координатах: склад суміші – показник заломлення; потім за градувальним графіком визначають показник заломлення розчину невідомого складу. Метод рефрактометрії застосовують для кількісного аналізу бінарних, потрійних і різноманітних складних систем розчинів. Прикладом бінарних систем є водні розчини спиртів, цукрів, гліцерину, кислот, основ, солей та ін.

Для водного розчину цукру й метанолу градувальний графік має вигляд, показаний на рисунку 4.18.

На осі ординат відкладають показник заломлення, що визначають за допомогою рефрактометра, на осі абсцис – уміст цукру й метанолу ( $y\%$ ).

Рефрактометричний метод аналізу має ряд переваг:

простота й швидкість визначень, висока точність аналізу (до сотих частин відсотка). Метод застосовують для аналізу різноманітних складних систем: горючих і мастильних матеріалів, біологічних і харчових продуктів, лікарських препаратів та ін.

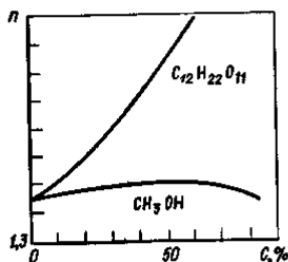


Рисунок 4.18 – Градувальний графік для рефрактометричних визначень цукру  $C_{12}H_{22}O_{11}$  і кеталону  $CH_3OH$

У зв'язку з тим, що показник заломлення є індивідуальною характеристикою речовини та присутність у досліджуваній системі домішок впливає на його значення, визначення його використовують для встановлення міри чистоти речовини. За допомогою рефрактометричних вимірювань проводять ідентифікацію речовин методом визначення величин заломлення та їх фізичних характеристик (густини, температури кипіння тощо). Одержані експериментальні величини порівнюють із табличними й тим самим установлюють природу речовин.

### **Поляриметрія. Прилади для поляриметричних вимірювань**

Поляриметрією називають визначення оптичного обертання – обертання площини поляризованого світла розчином оптично активної речовини.

Кристалічні решітки деяких речовин володіють здатністю пропускати світло лише з певним напрямом коливань. Світло, що пройшло через таке середовище, називають поляризованим; воно здатне коливатися тільки в якій-небудь одній площині, що називається площиною коливань. Площину, перпендикулярну



до площини коливань, називають площиною поляризації (рис. 4.19).

Оптичному обертанню підлягає поляризоване світло, у якому коливання світлових хвиль проходить лише в одній площині – площині поляризації. Світло поляризується під час проходження через призму Ніколя (поляризатор світла), що складається з двох склеєних призм з ісландського шпату.

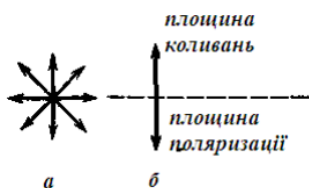


Рисунок 4.19 – Природний (а) і поляризований (б) промені

Призма пропускає лише поляризований промінь. Оптичною активністю володіють органічні сполуки з асиметричним атомом карбону, зв'язаним із чотирма функціональними групами (наприклад, у глюкозі). Оптична активність цих речовин виникає в результаті електронних взаємодій у молекулі. Вона пов'язана з будовою молекул і з особливостями кристалічної решітки.

Коли через шар оптично активної речовини проходить поляризоване світло, то площина поляризації його виявляється поверненою на деякий кут, званий кутом обертання площини поляризації.

В основі методу поляриметричного аналізу лежить вимірювання кута обертання площини поляризації світла, що пройшло через оптично активне середовище.

Якщо оптично активна речовина знаходиться в розчиненому стані, то кут повороту площини поляризації залежить від числа молекул речовини, що трапляються на шляху поляризованого променя. Чим більше число молекул, тим більше кут повороту площини поляризації. Отже, кут повороту площини поляризації залежить від концентрації оптично активної речовини в розчині. При поляриметричних

визначеннях відстань по лінії поширення світлового променя не повинна змінюватися. Це означає, що відстань від однієї стінки посудини, у якій знаходиться оптично активна речовина, до іншої в усіх визначеннях залишається незмінним. У разі додержання цих умов кут обертання площини поляризації буде в прямій пропорційній залежності від концентрації.

Поляриметричний метод широко використовують для вивчення структури та властивостей різних речовин: за його допомогою проводять дослідження кристалічних речовин у мінералогії та кристалохімії, вивчають кінетику процесів, що протікають за участю оптично активних речовин, вивчають деякі параметри космічних об'єктів. Метод поляриметричного аналізу широко застосовують в аналітичних цілях під час кількісних визначень різних речовин. У харчовій промисловості його успішно використовують для кількісних визначень жирів, масел, цукристих та інших речовин.

#### **Прилади для поляриметричних вимірювань**

У будь-якому приладі для поляриметричного аналізу (поляриметрі) є поляризатор та аналізатор, між якими знаходиться трубка з аналізованим розчином (рис. 4.20). Якщо поляризатор та аналізатор установлені так, що їх площини поляризації паралельні між собою, то за відсутності аналізованої речовини світло безперешкодно проходить через обидва пристрої та спостерігатиметься в зорову трубу. Якщо у відсутності аналізованої речовини аналізатор повернути на  $90^\circ$ , тобто орієнтувати так, що його площина поляризації буде перпендикулярна до площини поляризатора, то, очевидно, поляризоване світло через аналізатор проходити не буде. Це положення «на темноту». Під час уведення між поляризатором та аналізатором оптично активного аналізованого розчину в зоровій трубці з'явиться світло. Щоб знову добитися «темноти», аналізатор необхідно повернути на деякий кут, що дорівнює куту обертання площини поляризації аналізованою речовиною. Величина кута обертання може бути безпосередньо прочитана на відліковому пристрої зорової труби.

Як поляризатор та аналізатор зазвичай використовують

призму Ніколя (або просто ніколь), виготовлену з ісландського шпату ( $\text{CaCO}_3$ ). Освітлювачем часто служить натрієва лампа. Оптична система поляриметра включає також пристрій для підвищення точності установки на «темноту». Це можуть бути додаткові призми Ніколя або так звані пластинки бікварцу.

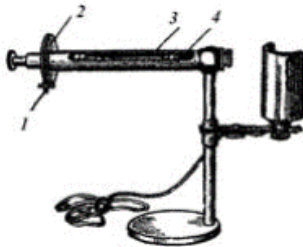


Рисунок 4.20 – Поляриметр круговий (СМ):

1 – гвинт; 2 – лінб; 3 – поляриметрична трубка; 4 – жолоб

Пластинка бікварцу складається з ліво- та правообертового кварцу й поміщається після поляризатора перед трубкою з аналізованим розчином. Під час попереднього установа на «темноту», коли ніколи взаємно паралельні, і за відсутності аналізованого розчину пластинка бікварцу забарвлює поле зорової труби в суцільний сіро-фіолетовий колір. Уведення аналізованого розчину викликає різкий колірний ефект: одна половинка поля стає червоною, інша – синьою. Повертанням аналізатора відновлюють первинне сіро-фіолетове забарвлення всього поля й за куту повертання аналізатора знаходять кут обертавання площини поляризації аналізованим розчином.

Цікавою видозміною поляриметра є сахариметр, уживаний спеціально для аналізу розчинів цукру. На відміну від звичайного поляриметра, освітлювачем у якому служить натрієва лампа або інше джерело монохроматичного світла, в сахариметрі для цієї мети використовують біле немонахроматичне світло. Застосування такого освітлювача виявилось можливим унаслідок випадкового збігу обертальної дисперсії кварцу й розчинів цукру. Розчин цукру викликає праве обертавання площини поляризації. Це обертавання в сахариметрах компенсують уведенням у промінь світла клину з

лівообертального кварцу. Унаслідок рівності дисперсії оптичного обертання кварцу та розчину цукру компенсація відбувається за умови всіх довжин хвиль, що й дозволяє використовувати для освітлення сахариметрів біле світло. Визначення на сахариметрі характеризуються високою точністю, оскільки товщину клину можна виміряти дуже точно. Клином називають пристрій із двох клиноподібних пластинок лівообертального кварцу та плоскої пластинки правообертального. Положення клину часто калібрують в одиницях концентрації або так званих міжнародних цукрових градусах ( $^{\circ}\text{S}$ ). Величині в сто цукрових градусів ( $100^{\circ}\text{S}$ ) відповідає розчин сахарози, що містить 26 г в 100 мл розчину при  $20^{\circ}\text{C}$  і довжині трубки 2 дм.

Обертання площини поляризації за різних довжин хвиль (дисперсію оптичного обертання) досліджують за допомогою спектрополяриметра, освітлювач якого дає монохроматичне світло заданої довжини хвилі в широкому спектральному інтервалі зазвичай за допомогою кварцової диспергуючої призми.

У новітніх конструкціях поляриметрів і спектрополяриметрів для вимірювання інтенсивності світла застосовують фотоелементи та фотопомножувачі, нерідко сполучені з електронним записувальним потенціометром. Особливу цінність вони мають для досліджень в ультрафіолетовій ділянці спектра, не доступній для візуальних спостережень.

### **Стилоскопи**

Стилоскопи, стилметри, спектрографи, як і полум'яні фотометри, використовують для проведення емісійного спектрального аналізу.

Конструкції спектральних приладів вельми різноманітні. Їх розрізняють за типом диспергуючого елемента, способом реєстрації спектра тощо.

У приладах для візуального спектрального аналізу – різних стилоскопах і стилметрах – диспергуючим елементом є скляні призми, приймачем світла служить око спостерігача.

На рисунку 4.21 репрезентована оптична схема одного з поширених приладів – стилоскопа СЛ-11.

Світло від джерела збудження 1 через оптичну систему 2 потрапляє на вхідну щілину 3 з постійною шириною 0,02 мм і поворотною призмою 4 через об'єтив 5 прямує на диспергуючу систему з двох призм 6 і 7. Покритий сріблом катет призми 7 відображає промені, які знов проходять диспергуючу систему та через об'єтив 5 і поворотну призму 8 потрапляють на дзеркало 9 і далі в окуляр 11, що служить для спостереження спектра.

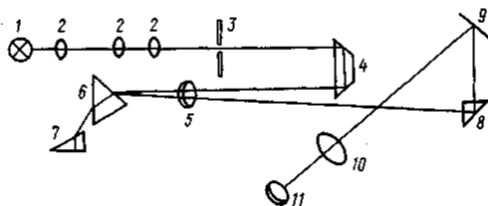


Рисунок 4.21 – Оптична схема стилоскопа СЛ-11

Фотометричний клин 10 дозволяє послаблювати інтенсивність вибраної спектральної лінії та за спеціальною шкалою, пов'язаною з клином, оцінювати її відносну інтенсивність. Призма 7 може обертатися, що призводить до переміщення спектра в полі зору, а кут повороту призми показує за шкалою, до якої області довжин хвиль належить спостережувана ділянка спектра. Стилоскоп призначений для роботи в спектральній області від 390 до 700 нм, для збудження спектра зазвичай використовують дуговий генератор. Елементарний фотометричний клин дозволяє підвищити точність аналізу в порівняно зі звичайними стилоскопами.

Для виконання експресних аналітичних робіт поза лабораторією застосовують переносний стилоскоп типу СЛП-2, оптична схема якого лише небагато чим відрізняється від оптичної схеми СЛ-11.

Складнішу, ніж у стилоскопів, оптичну схему та пристрій мають стилметри, наприклад стилметр СТ-7. Фотометрична система цього приладу дозволяє незалежно ослаблювати

інтенсивність двох спектральних ліній і кількісно характеризувати їх відносну інтенсивність, а також зближувати в полі зору аналітичну пару ліній, що створює зручність у роботі та підвищує точність аналізу.

#### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. У чому полягає суть фотометричних методів аналізу?
2. У чому полягає суть візуальної колориметрії?
3. Поясніть будову та принцип роботи колориметра-нефелометра Дюбоска.
4. У чому полягає суть фотоелектроколориметричного методу аналізу?
5. У чому полягає суть спектрофотометрії?
6. У чому полягає суть рефрактометричного методу аналізу?
7. Поясніть будову та принцип роботи фотоколориметра КФК-2.

## ТЕМА 5

### ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ДОВКІЛЛЯ

Класифікація. Електрохімічні методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні електрохімічних явищ, що виникають у досліджуваному розчині або на поверхні електродів, взаємодіючих із розчином. Електрохімічні явища в розчинах можна класифікувати за трьома типами [9]:

- а) опір розчину електричному струму;
- б) виникнення потенціалу на електродах, занурених у розчин;
- в) електрохімічна реакція на електродах, що виникає в разі накладення певного потенціалу.

Залежно від використаних явищ розрізняють:

*потенціометрію* – вимірювання потенціалів, що виникають на електродах;

*кондуктометрію* – вимірювання опору аналізованого розчину;

*вольтамперометрію* – вимірювання залежності між величиною струму та змінним потенціалом, накладеним на електроди;

*електрогравіметрію* – гравіметричне визначення продуктів електрохімічної реакції на електродах;

*кулонометрію* – вимірювання кількості електрики, пройденої через розчин речовини в ході її електрохімічного перетворення.

В усіх цих методах величина електричного сигналу пропорційна концентрації речовини. Для проведення електрохімічних вимірювань застосовують спеціальну апаратуру. Прилад для проведення електрохімічного аналізу зазвичай складається з електричної комірки та пристрою вимірювання. В електрохімічну комірку поміщені електроди.

*Електрохімічні комірки.* Існує два типи електрохімічних комірок – гальванічний елемент та електролітична комірка. У гальванічному елементі електрохімічна реакція на електродах та

електричний струм виникають самовільно, у разі занурення електродів у відповідний розчин і зовнішнього контакту між електродами. Гальванічні елементи використовують для потенціометричного вимірювання концентрації речовин.

В *електролітичній комірці* електрохімічна реакція починається під час накладання на електроди деякого стороннього потенціалу. Наприклад, у разі занурення в розчин  $\text{CuSO}_4$  мідного та платинового електродів електрохімічної реакції не відбувається. Якщо ж на електроди подати потенціал порядком 0,7–0,8 В (на  $\text{Cu}^-$ , на  $\text{Pt}^+$ ), то  $\text{Cu}^{2+}$  набуває від електрода два електрони й відновлюється до  $\text{Cu}^0$ . Величина струму, що протікає при цьому через комірку, залежить від концентрації  $\text{Cu}^{2+}$ . Електролітичні комірки застосовують у вольтамперометрії, електрогравіметрії та кулонометрії.

*Електроди.* Для електрохімічних вимірювань застосовують стандартні та індикаторні електроди. Потенціал стандартних електродів постійний, потенціал індикаторних залежить від концентрації речовин і вимірюється відносно стандартних.

*Стандартний хлорсрібний електрод.* Являє собою срібну дротинку, покриту шаром  $\text{AgCl}$  і занурену в насичений розчин  $\text{KCl}$  (рис. 5.1).

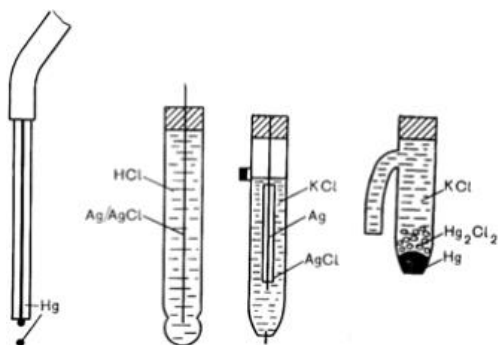


Рисунок 5.1 – Електроди для електрохімічних вимірювань:  
а – ртутний крапельний електрод; б – скляний електрод;  
в – хлорсрібний електрод; г – каломельний електрод

Електрод сполучається з розчином у комірці через



електричний місток (розчин  $KCl$ , що містить агар-агар, доданий для підвищення в'язкості). В електроді використана електрохімічна система  $Ag/AgCl/KCl$ . Потенціал електрода в насиченому розчині  $KCl$  дорівнює  $E = 0,200$  В [16].

*Стандартний каломельний електрод.* Містить (див. рис. 5.1) шар ртуті, що знаходиться в контакті із шаром  $Hg_2Cl_2$  (каломелі), залитою насиченим розчином  $KCl$ . Електрод сполучається з коміркою за допомогою електричного містка. Електрохімічна система електрода –  $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ . Потенціал електрода в насиченому розчині  $KCl$  дорівнює  $0,243$  В.

З *індикаторних* в електрохімічних вимірюваннях застосовують платинові електроди, що не вступають в електрохімічні реакції. Їх застосовують у кондуктометрії та потенціометрії.

*Ртутний крапельний електрод* являє собою капіляр, сполучений із балоном із ртуттю (рис. 5.1). Ртуть надходить у капіляр і крапає з нього. У процесі крапання поверхня ртуті оновлюється, що забезпечує її чистоту. Ртутний електрод застосовують у вольтамперометрії.

*Скляний електрод* (рис. 5.1) використовують у потенціометричних вимірюваннях. Він являє собою скляну трубку з тонкостінною кулькою зі спеціального скла на кінці, заповненою  $0,1$ н  $HCl$ . У середині поміститься хлорсрібний електрод. Під час занурення скляного електрода в аналізований розчин із концентрацією  $H^+$ -йонів, що відрізняється від  $0,1$  н, на кульці виникає мембранний потенціал, пропорційний концентрації гідрогенних йонів зовні електрода.

Вимірювання електричних параметрів комірок проводять спеціальними радіотехнічними пристроями, що входять до складу приладів електрохімічних вимірювань. Електрохімічні прилади називають за типом методу – потенціометри, кондуктометри, кулонометри та інші.

### **Потенціометрія**

Ґрунтується на вимірюванні електродного потенціалу, що виникає на електродах, занурених у розчин з аналізованою речовиною. У потенціометрії як індикаторні використовують

скляні електроди, потенціал яких залежить від концентрації  $H^+$ , електроди порівняння – каломельний або хлорсрібний. Потенціал між електродами вимірюють спеціальними приладами – рН-метрами (або потенціометрами). Зараз застосовують рН-метри з різними конструктивними особливостями та зовнішнім виглядом, але схожими за принципом дії (рис. 5.2) [12].

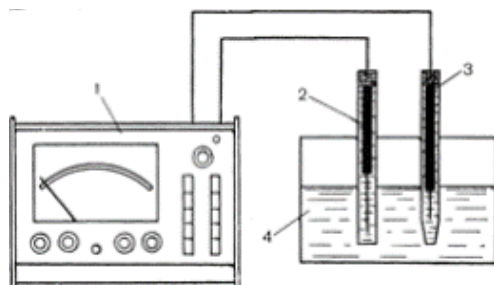


Рисунок 5.2 – Потенціометричні вимірювання:

- 1 – рН-метр; 2 – скляний електрод; 3 – хлорсрібний електрод;  
4 – контролюючий розчин

*Вимірювання рН.* Електроди занурюють у розчин і приєднують до потенціометра, установлюють необхідні межі вимірювання рН і вимірюють потенціал, що виникає між електродами. Перед проведенням роботи потенціометр налаштовують за буферними розчинами з відомим рН. Відлік рН проводять безпосередньо за шкалою потенціометра. Останнім часом розроблені спеціальні мембранні електроди, вибірково чутливі до  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  та інших йонів, що дозволяє проводити пряме вимірювання їх концентрації в розчині. Методом абсолютної потенціометрії вимірюють потенціал  $E$  і за рівнянням Нернста обчислюють концентрацію йону в речовині. Метод використовують для визначення рН природних і стічних вод за допомогою скляного електрода; йоноселективні електроди дають установити вміст нітратів у рослинах та продуктах, концентрацію катіонів натрію, калію, кальцію, магнію, купруму, аніонів  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$  та ін.

**Потенціометричне титрування.** Проводять у тих

випадках, коли індикатори використовувати не можна (титрування темно-забарвлених розчинів, відсутній необхідний індикатор). Монтують установку, що складається зі склянки, магнітного змішувача, робочого електрода, електрода порівняння, бюретки (див. рис. 5.2). У склянку відміряють певний об'єм розчину для титрування та порціями під час помішування додають титрант. Після додавання кожної порції титранту записують показники приладу або в одиницях рН, або в мВ. Після точки еквівалентності титрування продовжують, додаючи ще деякий об'єм титранту. За одержаними даними будують криву потенціометричного титрування, аналогічну кривій титрування титриметричних методів аналізу. На кривій титрування визначають точку еквівалентності, що знаходиться посередині стрибка титрування. Для більшої точності визначення точки еквівалентності застосовують диференційні криві титрування, які будують за обчисленим відношенням  $\Delta E/\Delta V$  (або  $\Delta pH/\Delta V$ ).  $\Delta E$  або  $\Delta pH$  визначають як різницю між показниками приладу після додавання кожної порції титранту об'ємом  $\Delta V$ . У точці еквівалентності відношення  $\Delta E/\Delta V$  і  $\Delta pH/\Delta V$  максимальні й на кривій титрування з'являється пік. Потенціометричне титрування застосовують для індикації точки еквівалентності в усіх титриметричних методах.

Методом потенціометричного титрування визначають численні сполуки; порівняно зі звичайним титриметричним методом він дає можливість аналізувати забарвлені та каламутні середовища. Потенціометричні біодатчики використовують для визначення концентрації пестицидів у складних багатокомпонентних системах.

### **Потенціометри і рН-метри**

Потенціометрія ґрунтується на вимірюванні електродного потенціалу, що виникає на електродах, занурених у розчин з аналізованою речовиною. У потенціометрії як індикаторні використовують скляні електроди, потенціал яких залежить від концентрації  $H^+$ , електроди порівняння – каломельний або хлорсрібний. Потенціал між електродами вимірюють спеціальними приладами – рН-метрами (або потенціометрами).

Зараз застосовують рН-метри з різними конструктивними особливостями та зовнішнім виглядом, але схожими за принципом дії (рис. 5.3).

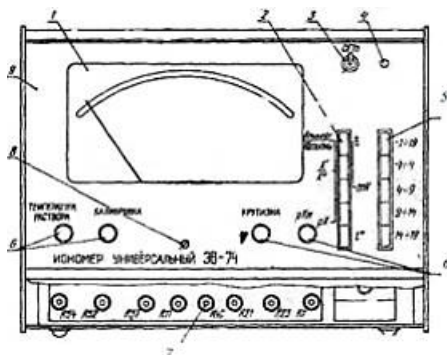


Рисунок 5.3 – Перетворювач (вигляд спереду):

- 1 – прилад показників; 2 – кнопки вибору роду роботи;
- 3 – вимикач мережі; 4 – лампочка індикації вмикання;
- 5 – кнопки вибору діапазону вимірювання; 6 – ручки оперативного управління приладом;
- 7 – осі змінних резисторів заводського налаштування й регулювання приладу;
- 8 – коректор нуля; 9 – лицева панель

*Вимірювання рН.* Електроди занурюють у розчин і приєднують до потенціометра, установлюють необхідні межі вимірювання рН і вимірюють потенціал, що виникає між електродами. Перед проведенням роботи потенціометр налаштовують за буферними розчинами з відомим рН. Відлік рН проводять безпосередньо за шкалою потенціометра. Останнім часом розроблені спеціальні мембранні електроди, вибірково чутливі до  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  та інших йонів, що дозволяє проводити пряме вимірювання їх концентрації в розчині. Методом абсолютної потенціометрії вимірюють потенціал  $E$  і за рівнянням Нернста обчислюють концентрацію йона в речовині. Метод використовують для визначення рН природних і стічних вод за допомогою скляного електрода; йоноселективні електроди дають можливість установити вміст нітратів у рослинах та продуктах, концентрацію катіонів натрію, калію,

кальцію, магнію, купруму, аніонів  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$  та ін.

Нині використовують велику кількість рН-метрів нового покоління. Одними з найсучасніших приладів для потенціометричних досліджень є йономер «AI-123» (рис. 5.4), портативний вимірювач кислотності PT-10 SARTORIUS (рис. 5.5) та інші.



Рисунок 5.4 – Зовнішній вигляд йономера «AI-123»



Рисунок 5.5 – Портативний вимірювач кислотності PT-10 Sartorius

#### *Коротка характеристика приладу PT-10 SARTORIUS*

Перед початком вимірювання рН за допомогою приладу PT-10 SARTORIUS потрібно провести калібрування.

1. Занурити електрод у буферний розчин. Акуратно перемішати. Дати можливість електроду досягти стабільного значення.

2. Натискати й відпускати клавішу рН/mV, доки цифровий

дисплей не буде індукувати режим рН. Цією клавішею переключають режими рН і мВ.

3. Очистити буфер під час калібрування нових двох або трьох точок. Використовувати потрібно клавіші Setup (установлення) та Enter (уведення) для очищення використаних буферів і вибору нового набору буферів.

4. Очистити буфери під час калібрування нових двох або трьох точок. Використовувати потрібно клавіші Setup (установлення) та Enter (уведення) для очищення використаних буферів і вибору нового набору буферів.

5. Натиснути клавішу Standardize (Калібрувати) й провести калібрування.

Після цього проводять вимірювання рН середовища.

### **Кондуктометрія**

Кондуктометрія ґрунтується на здатності розчинів електролітів проводити електричний струм. Сила електричного струму, що проходить через розчин, залежить від концентрації електроліту – чим більше йонів електроліту знаходиться в розчині, тим більший струм. Здатність електролітів проводити електричний струм у розчинах оцінюють значенням електропровідності  $L$  – величини, зворотній опору  $R$ ;  $L = 1 / R$  [10].

Електропровідність розчину залежить від природи електроліту, його температури та концентрації розчиненої речовини. Електропровідність розбавлених розчинів обумовлена рухом катіонів та аніонів, що відрізняються різною рухливістю.

У разі підвищення температури електропровідність збільшується, оскільки збільшується рухливість йонів. У разі цієї температури електропровідність розчину електроліту залежить від його концентрації: зазвичай чим вища концентрація, тим більша електропровідність. Отже, електропровідність даного розчину служить показником концентрації розчиненої речовини та обумовлюється рухливістю йонів.

У простому випадку кондуктометричного кількісного визначення, коли в розчині міститься лише один електроліт,

будують графік залежності електропровідності розчину аналізованої речовини від його концентрації. Визначивши електропровідність досліджуваного розчину, за графіком знаходять концентрацію аналізованої речовини.

Кондуктометричний аналіз проводять за допомогою кондуктометрів-приладів, що вимірюють опір розчинів.

Кондуктометрію (аналіз за електричною провідністю) використовують для визначення концентрації розчинених солей у питних водах і водах для теплообмінного обладнання (пряма кондуктометрія).

*Кондуктометричне титрування.* У комірку з електродами наливають розчин для аналізу, комірку розмішують на магнітній мішалці й додають рівними порціями титрант. Після додавання кожної порції титранту заміряють електропровідність розчину й відкладають на графіку залежність між електропровідністю та об'ємом титранту. У точці еквівалентності настає перегинання кривої титрування.

Характер кривих кондуктометричного титрування залежить від рухомості йонів титрованої речовини й титранту. Наприклад, під час титрування HCl розчином NaOH у міру титрування концентрація  $H^+$  зменшується й електропровідність спадає. У разі появи надлишку NaOH електропровідність розчину знову зростає. Кондуктометрія знайшла застосування в аналізі каламутних і забарвлених розчинів речовин під час визначення слабких кислот та основ слабоконцентрованих розчинів речовин. Кондуктометричним титруванням визначають суміші кислот у водному та водно-органічному середовищах, численні катіони й аніони; титруванням розчином  $BaCl_2$  визначають сульфати, хромати, оксалати, карбонати, цитрати; трилоном Б за різних значень рН аналізують суміші катіонів металів без попереднього їх розділення.

Похибка кондуктометричного титрування без термостатування розчинів зазвичай оцінюється величиною приблизно в  $\pm(2-3)$  %. Особливе значення взагалі для кондуктометричних вимірювань має температура у зв'язку з досить великим температурним коефіцієнтом електричної

провідності: зміна температури на  $1^{\circ}\text{C}$  викликає зміну електричній провідності на 2–3 %. Термостатування розчинів істотно збільшує точність методу.

Основною перевагою методу високочастотного титрування є можливість аналізу будь-яких агресивних середовищ, оскільки електроди з аналізованим розчином не стикаються. Електроди можна помістити, наприклад, із зовнішнього боку трубопроводу, по якому протікає рідина, і одержувати тим самим інформацію про склад розчину на будь-який момент часу. Методом високочастотного титрування з успіхом можуть бути проаналізовані різного роду каламутні розчини, завислі речовини, емульсії, кольорові розчини.

### **Вольтамперометрія (полярографія)**

Метод полярографії ґрунтується на вимірюванні величини струму, що виникає під час відновлення або окиснення речовин на електродах. Якщо в розчин із речовиною занурити ртутний крапельний електрод та електрод порівняння й накласти на них постійний потенціал (на Hg), поступово підвищуючи його від 0 до  $-2$  В, то при певному потенціалі на ртутному електроді починається електрохімічне відновлення речовини. Струм, що протікає через комірку, при цьому збільшується (фарадеївський струм) до повного відновлення йонів речовини в навкооелектродному шарі. Потім струм стабілізується і його величина визначається швидкістю дифузії йонів з розчинів до електроду та їх концентрацією (дифузний струм) (рис. 5.6).

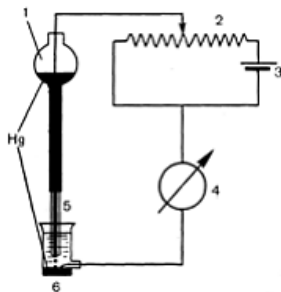


Рисунок 5.6 – Схема полярографічної установки:

- 1 – балон із ртуттю; 2 – реостат; 3 – батарея;
- 4 – реєстратор струму; 5 – електрод; 6 – полярографічна комірка



Ділянку, на якій відбувається зростання струму, називають полярографічною хвилею. Положення полярографічної хвилі на полярограмі характеризується потенціалом середньої точки хвилі й називається потенціалом напівхвилі  $E_{1/2}$ . Кожна полярографічно активна речовина внаслідок своїх структурних особливостей відновлюється (або окиснюється) при певній величині  $E_{1/2}$ . Потенціал напівхвилі речовини змінюється залежно від типу електроліту, у якому розчинена речовина, рН середовища, матеріалу електрода. Під час полярографування суміші речовин на полярограмах спостерігається декілька напівхвиль.

Висота хвилі  $h$  (величина струму  $I$ ) пропорційна концентрації речовини  $C$ :

$$I = k \cdot C. \quad (5.1)$$

Чим більша концентрація речовини, тим більша висота хвилі (більший струм). Потенціали, за яких проходять ці процеси, відрізняються від рівноважних (стандартних) потенціалів. Це явище називають поляризацією електродів, у зв'язку з чим метод називають полярографією.

Поляризація виникає на електродах із малою поверхнею, через яку проходять значні струми. Це змінює потенціал електрода. Полярографічний аналіз проводять на спеціальних приладах – полярографах, що складаються з полярографічної комірки, приєднаної до пристрою для подавання потенціалу та реєстратора. Полярографічна комірка (див. рис. 5.6) є скляна посудина з розчином електроліту (фоновий розчин), у якому розчинено речовину. У комірку введені два електроди – робочий із малою поверхнею та електрод порівняння з великою поверхнею. Як робочий зазвичай використовують ртутний крапельний електрод, який має постійно чисту малу поверхню, що сприяє збільшенню поляризації електрода й більш чіткому спостереженню полярограм [9].

Як електрод порівняння в полярографії застосовують хлорсрібний, каломельний або інший електрод із великою

поверхнею, часто – шар ртуті на дні комірки.

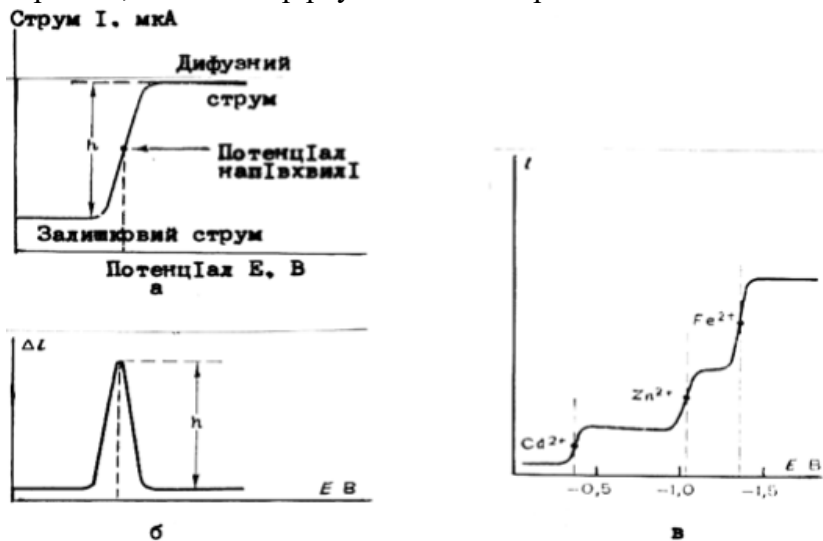


Рисунок 5.7 – Полярограми:

а – полярографічна хвиля ( $h$  – висота хвилі); б – диференціальна полярограма; в – полярограма суміші катіонів

Розчини речовин, що піддають полярографічному аналізу, готують на буферних розчинах або на розчинах електролітів, які відновлюються при високих потенціалах ( $-1,7$  В і вище). Це забезпечує високу електропровідність розчину й виключає вплив його опору, що дозволяє реєструвати на приладі лише електродні процеси.

Ртутний крапельний електрод працює в межах  $E_{1/2}$  від  $+0,2 \div 0,4$  В до  $1,7 \div -2,5$  В. На ньому визначають лише полярографічно активні речовини, що відновлюються при  $E_{1/2}$  від 0 до  $-1,7 \div -2,5$  В або окиснюються при  $E_{1/2}$  до  $+0,2 \div +0,4$  В. Визначенню речовин із потенціалом відновлення більшим за  $-1,7 \div -2,5$  В заважає хвиля відновлення фонового електроліту. Речовини окиснення з потенціалом окиснення вище  $+0,2 \div 0,4$  В на ртутному електроді не визначають унаслідок виникнення електроокиснення ртуті ( $Hg^0 \rightarrow Hg_2^{2+} \rightarrow Hg^{2+}$ ). Потенціали напівхвиль деяких йонів мають значення:  $Fe^{2+}$ ,  $E_{1/2} = -1,3$  В (в  $0,1$  н КСl,  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^0$ );  $Fe^{3+}$ ,  $E_{1/2} = -0,44$  В (в  $1$  М  $(NH_4)_2CO_3$ ,

$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ );  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $E_{1/2} = -1,51 \text{ В}$  (в 1 н КСІ,  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^0$ ).

Кількісне визначення речовини полярографічним способом проводять за калібрувальним графіком залежності величини дифузного струму від концентрації. Калібрувальний графік будують за серією стандартних розчинів. Крім того, використовують метод добавок, водночас прирощення висоти хвилі  $\Delta h$  пропорційне прирощенню концентрації розчину під час додавання певної кількості речовини:  $\Delta h/h = \Delta C/C$ .

Як фонові електроліти зазвичай застосовують водні розчини КСІ, NaCl, LiCl, буферні розчини (боратний, ацетатний). Перед проведенням полярографічного аналізу необхідно підібрати відповідний фоновий електроліт (середовище) та умови полярографії.

Інколи застосовують диференціальний варіант класичної полярографії, що має більший діапазон вимірювання. На полярографі при цьому записується диференціальна полярограма, що є графічним відображенням залежності прирощення струму  $\Delta I$  від потенціалу та має вигляд піка, місцезнаходження якого характеризує деполаризатор (речовина), а висота або площа – кількість речовини. Замість ртутного електрода в полярографії знайшли застосування тверді електроди-платинові або графітові. Для полегшення надходження розчину до електрода використовують обертальні тверді електроди або перемішують розчин.

Найширше в кількісному полярографічному аналізі застосовують метод градуювального графіка на основі рівняння Ільковича

$$I_d = k \cdot c_m, \quad (5.2)$$

де  $I_d$  – величина дифузійного струму;  $c_m$  – концентрація йонів.

Графік будують за даними полярографування декількох стандартних розчинів. На осі ординат відкладають пропорційну силі дифузійного струму висоту полярографічної хвилі, а за віссю абсцис – концентрацію аналізованої речовини. Відповідно до рівняння Ільковича градуювальний графік повинен бути

побудованим у вигляді прямої лінії, що проходить через початок координат. Метод дає точні результати за умови строгої ідентичності умов полярографування стандартних розчинів і невідомої проби. До умов полярографування належать умови роботи капіляра, температура й середовище (фоновий електроліт). Метод градуувального графіка є найбільш трудомістким, але й найбільш точним.

Під час аналізу деяких добре вивчених систем, для яких застосовність рівняння Ільковича встановлена цілком надійно, часто використовують менш трудомісткий *метод стандартних розчинів*. У цьому методі в строго однакових умовах записують полярограми стандартного й аналізованого розчинів і з пропорції, основаної на рівнянні Ільковича, розраховують невідому концентрацію  $c_x$

$$c_x = c_{cm} \frac{h_x}{h_{cm}}, \quad (5.3)$$

де  $c_{cm}$  – концентрація стандартного розчину;  $h_x$  і  $h_{cm}$  – висота хвилі під час полярографування відповідно аналізованого та стандартного розчинів.

Метод використовують також лише в умовах строгої стандартизації умов полярографування.

Великими можливостями й високою чутливістю володіє *осцилографічна полярографія*, що ґрунтується на подаванні на комірку пильчастих змін напруги та реєстрації полярограми на екрані осцилографа. При цьому полярограма знімається в певний момент життя ртутної каплі.

У методі диференціальної осцилографії на екрані осцилографа реєструється залежність прирощення струму  $\Delta I$  від потенціалу  $E$ . Розвивається метод полярографії змінного струму, у якому на комірку подається лінійно змінний потенціал, модульований невеликими (30 мВ) імпульсами різної форми.

Полярографічний аналіз, що ґрунтується на процесі електролізу та вивченні залежності сили струму від прикладеної напруги, його застосовують для визначення цим методом у

природних водах і ґрунтах вмісту цинку, кадмію, плумбуму, купрум; з попереднім екстракційним відділенням токсичних елементів – залишкову кількість плумбуму у виноградному соці з чутливістю 0,002 мг/л; токсичні елементи в продуктах, повітрі, стічних водах; користуються й для визначення концентрації вітамінів, ферментів, гормонів в організмі людини, для діагностики захворювань.

Вольтамперометричні методи широко застосовують під час аналізу металів, катіонів та аніонів, органічних сполук і лікарських препаратів.

*Методами абсорбційної інверсійної вольтамперометрії* визначають понад 40 катіонів металів, численні аніони, органічні сполуки (білки, ферменти, лікарські препарати, пестициди, стимулятори росту тварин, комплекси) в різних екологічних об'єктах.

### **Прилади для кулонометричних вимірювань**

У кулонометричних методах визначають кількість електрики, витраченої в ході електрохімічної реакції.

Розрізняють два основні види кулонометричних визначень: пряму *кулонометрію* та *кулонометричне титрування*. У методах прямої кулонометрії аналізована речовина безпосередньо піддається електрохімічному перетворенню в кулонометричній комірці. У методі кулонометричного титрування визначувана речовина реагує з титрантом, що виходить до кулонометричної комірки під час електролізу спеціально підібраного розчину.

### **Кулонометрія при постійному контрольованому потенціалі**

Потенціостатичні або кулонометричні методи при постійному контрольованому потенціалі широко застосовують у прямій кулонометрії. Принципова схема установки для потенціостатичної кулонометрії наведена на рисунку 5.8 [12].

Напруга з акумуляторної батареї 1 через дільник напруги 2 подається на робочий електрод 4 кулонометричної комірки 5. Потенціал електрода визначають мілівольтметром або потенціометром, силу струму – амперметром. Кількість

витраченої електрики вимірюють кулонометром 6.

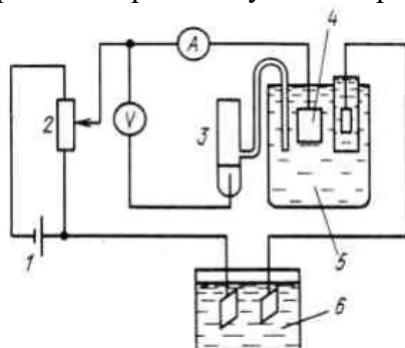


Рисунок 5.8 – Схема установки для потенціостатичної кулонометрії: 1 – акумуляторна батарея, 2 – дільник напруги, 3 – електрод порівняння, 4 – робочий електрод, 5 – кулонометрична комірка, 6 – кулонометр

У сучасних установках як джерело стабілізованої напруги зазвичай використовують спеціальні електронні прилади – потенціостати, що підтримують заданий потенціал із точністю приблизно  $\pm 10$  мВ в інтервалі від  $-2,5$  до  $+2,5$  В. Потенціал робочого електрода встановлюють за допомогою поляризаційної кривої (I–V-кривої) в області, де досягається граничний струм.

Робочим електродом кулонометричної комірки зазвичай служить платинова пластинка або ртуть, хоча іноді використовують також золоті, срібні або графітові електроди. Допоміжний електрод виготовляють із тих самих матеріалів. Електродні простори робочого й допоміжного електродів розділені. Контакт між ними здійснюється через пористу перегородку. Як електрод порівняння 3 зазвичай вибирають каломельний або хлорсрібний.

Кількість електрики, витраченої на протікання електрохімічної реакції, може бути виміряна за допомогою інтеграторів струму або кулонометрів, а також визначена розрахунковим методом.

Принцип дії кулонометрів ґрунтується на тому, що через послідовно включений прилад у ланцюзі протікає такий самий струм, який проходить через аналізований розчин, а отже, за

деякий проміжок часу через аналізований розчин і через прилад пройде одна і та сама кількість електрики. У послідовно включеному кулонометрі з 100 %-м виходом протікає добре відома електрохімічна реакція й тим самим вимірювання кількості електрики зводиться до визначення кількості речовини, одержаної в результаті цього процесу.

Залежно від способу вимірювання об'єму або маси речовини розрізняють газові, електрогравіметричні, титраційні та інші кулонметри.

### **Кулонометрія при постійній контрольованій силі струму (кулонометричне титрування)**

У методі кулонометричного титрування використовують установки з постійною силою струму. Оскільки титрант генерується в кількості, точно еквівалентній вмісту аналізованої речовини, то за кількістю електрики, витраченої на генерацію титранту, можна розрахувати вміст визначуваної речовини. Блок-схему установки для кулонометричного титрування наведено на рисунку 5.9 [9].

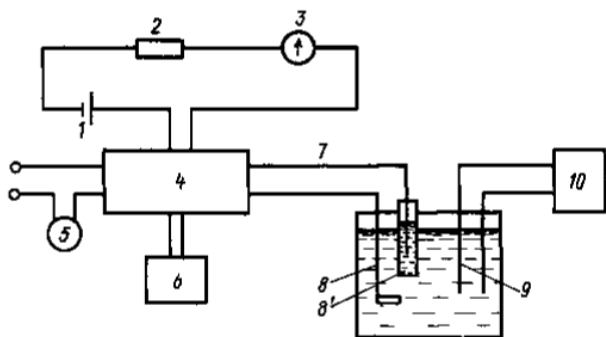


Рисунок 5.9 – Блок-схема установки для кулонометричного титрування: 1 – акумуляторна батарея, 2 – опір, 3 – амперметр, 4 – пульт-перемикач, 5 – пуск секундоміра, 6 – потенціометр, 7 – включення генераторного ланцюга, 8 і 8' – генераторні електроди, 9 – індикаторний електрод, 10 – вимірювальний потенціометр

Пульт-перемикач 4 живиться струмом стабілізованої

напруги від акумуляторної батареї 1 через опір 2 та амперметр 3. Постійність сили струму в генераторному ланцюзі 7 контролюється потенціометром 6 за падінням напруги на стандартному опорі. Пуск секундоміра 5 і включення генераторного ланцюга 7 проводиться через пульт одночасно (8 і 8' – генераторні електроди). Кінець реакції фіксується за допомогою індикаторних електродів 9 і вимірювального потенціометра 10. Титрант генерується в результаті електролізу на електроді 8 (робочий генераторний електрод). Другим електродом схеми генерації є так званий допоміжний електрод 8'. Його зазвичай ізолюють від розчину аналізованої речовини, поміщаючи в трубку з дном із пористого скла, оскільки продукт реакції на допоміжному електроді нерідко заважає кулонометричному визначенню.

Індикаторними електродами можуть бути два платинові електроди, якщо для індикації застосовують амперометричний метод, або платиновий і каломельний, якщо використовують індикацію потенціометра тощо.

Кулонометричне титрування має деякі переваги перед звичайними титриметричними методами. Найбільш істотною є те, що робочий розчин у цьому методі не готують і не стандартизують: титрант генерується електрохімічно безпосередньо в присутності аналізованої речовини та в кількості, необхідній лише для певного титрування. Це дозволяє використовувати для титрування малостійкі або леткі речовини та обходитися в роботі невеликими кількостями речовини, оскільки регулюючи силу струму, можна точно дозувати дуже невелику кількість титранта. Перевагами кулонометричного титрування є також універсальність методу приготування титранта (одне й те саме джерело струму можна використовувати для генерування різних титрантів) і можливість легкої автоматизації процесу титрування.

### **Електролізери**

Ідеальний електролізер повинен забезпечувати такі умови: герметизацію; термостатування; підвід газу для видалення розчинених електроактивних газів; добре перемішування



досліджуваного розчину; зручне розміщення електродів, механічної або магнітної мішалки та електролітичного ключа; виключення дифузії аноліта й католіта з однієї камери в іншу.

Електроди повинні бути так розташовані в камерах електролізера, щоб вони не торкалися один до одного й не стикалися з мішалкою. Зазвичай допоміжний електрод фіксують у скляній трубці зі скляним пористим дном, що містить електроліт, і всі разом поглинають у досліджуваний розчин, у якому знаходяться робочий та індикаторні електроди й мішалка (рис. 5.10, 5.11).

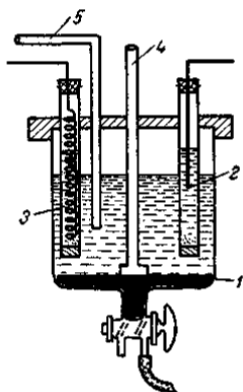


Рисунок 5.10 – Електролізер для прямого потенціостатичного кулонометричного аналізу: 1 – робочий катод (ртуть); 2 – допоміжний анод (платина); 3 – електрод порівняння; 4 – механічна мішалка; 5 – газовідвідна трубка

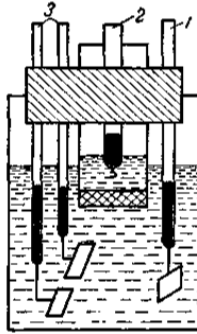


Рисунок 5.11 – Електролізер для кулонометричного титрування з біамперометричною індикацією моменту завершення хімічної реакції: 1 – робочий електрод (платина); 2 – допоміжний електрод (платина); 3 – індикаторні електроди (платина)

За інертний газ зручніше за все застосовувати чистий азот, вільний від домішок інших газів, найпростішим способом очищення є попереднє пропускання  $N_2$  через кислий розчин солі двовалентного ванадію або хрому.

#### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. У чому полягає суть електрохімічних методів аналізу?
2. Поясніть будову та принцип роботи потенціометра.
3. Поясніть будову та принцип роботи полярографічної установки.
4. Основи кулонометричних досліджень.

## ТЕМА 6

### **ФІЗИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ДОВКІЛЛЯ. ЕМІСІЙНИЙ СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ. ПОЛУМ'ЯНА ФОТОМЕТРІЯ**

Фізичні методи, як і фізико-хімічні, належать до інструментальних. Вони ґрунтуються на визначенні фізичних характеристик досліджуваних речовин (спектрів випромінювання, селективного розділення газоподібних йонів у магнітному й електричному полі, явищ радіоактивності тощо), які залежать від вмісту речовини. Узагалі, фізичні методи аналізу класифікують за типом фізичних явищ, що лежать у їх основі, а тому розрізняють спектральний, мас-спектрометричний, радіометричний, рентгеноспектральний, люмінесцентний та деякі інші методи аналізу.

#### **Емісійний спектральний аналіз**

Спектральний аналіз – це фізичний метод визначення складу та будови речовини за її спектром – упорядкованим за довжиною хвилі електромагнітним випромінюванням. Для збудження речовини використовують полум'я пальника, енергію електричної дуги чи іскри.

Спектральний аналіз дає можливість установити елементний, нуклідний і молекулярний склад речовини та її будову.

**Теоретичні основи емісійної спектроскопії.** Методи емісійного спектрального аналізу ґрунтуються на вимірюванні довжини хвилі, інтенсивності та інших характеристик світла, що випромінюють атоми та йони речовини в газоподібному стані. Виникнення спектрального аналізу як методу визначення хімічного складу речовини відноситься до 1860 р., коли була опублікована робота Кірхгофа й Бунзена: «Хімічний аналіз за допомогою спостереження спектра».

Випускання світла атомами відбувається за рахунок зміни їх енергії. Атоми можуть володіти лише певними дискретними запасами внутрішньої енергії:  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  і т.д.

Емісійний атомний спектральний аналіз (АСА) складається з таких основних процесів:

1) відбирання показної проби, що відображає середній склад матеріалу, що аналізують, або місцеве розподілення в матеріалі елементів, які визначають;

2) уведення проби в джерело випромінювання, у якому відбувається випаровування твердих і рідких проб, дисоціація сполук і збудження атомів і йонів;

3) перетворення їх світіння на спектр і його реєстрація (або візуальне спостереження) за допомогою спектрального приладу;

4) розшифрування одержаних спектрів за допомогою таблиць та атласів спектральних ліній елементів.

На цій стадії закінчується якісний АСА. Найбільш результативне використання чутливих (так званих «останніх») ліній, що зберігаються в спектрі за мінімальної концентрації елемента, який визначають. Спектрограми переглядають на вимірювальних мікроскопах, компараторах, спектропроекторах. Для якісного аналізу досить установити наявність або відсутність аналітичних ліній елементів, що визначають. За яскравістю ліній під час візуального перегляду можна дати грубу оцінку вмісту тих або інших елементів у пробі.

**Джерела збудження.** Для збудження спектра в АСА використовують різні джерела світла й відповідно різні способи введення в них зразків. Вибір джерела залежить від конкретних умов аналізу певних об'єктів. Тип джерела та спосіб введення проби становлять основний вміст приватних методик АСА.

Джерела збудження переводять пробу з фази, що конденсує, в пароподібну та збуджують речовину в цій фазі. У більшості джерел збудження ці функції поєднуються, проте в деяких випадках застосовують два пристрої: один для одержання газової фази, інший – для збудження. Під час аналізу, наприклад, біологічних об'єктів або деяких виробів металургійної промисловості, коли особливий інтерес викликає

локальний аналіз, для перекладу вибраної ділянки проби в пароподібний стан з успіхом використовують лазерну техніку.

Збудження атомів відбувається здебільшого під час передавання енергії швидким частинками, найчастіше електронам, якщо їх енергія достатня для збудження. Якщо кінетична енергія частинок, що летять, менша за енергію збудження першого збудженого рівня, під час зіткнення відбудеться лише перерозподілення енергії, як ід час удару пружних куль, але збудження не відбудеться. Це так звані пружні зіткнення. Щоб атом перейшов у збуджений стан, необхідна енергія, яка щонайменше повинна дорівнювати енергії резонансного рівня атома. Зіткнення, що супроводжуються збудженням атома, називаються непружними ударами першого роду.

Джерело збудження повинне забезпечувати необхідну яскравість спектра в порівнянні з фоном і бути досить стабільним, тобто інтенсивності спектральних ліній повинні залишатися постійними принаймні за час вимірювання. Сучасні успіхи кількісного спектрального аналізу здебільшого досягнуті у зв'язку зі створенням джерел збудження високої стабільності. Найбільше застосування як джерела збудження одержали полум'я, дуга та іскра.

До джерела збудження часто відносять і пристрій для введення аналізованої проби, вигляд і конструкція якого залежать від характеру, агрегатного стану та фізичних властивостей проби. Металеві зразки, що аналізують, в електричних джерелах збудження зазвичай служать електродами розрядного проміжку. Розчини вводять у джерело збудження за допомогою розпилювачів, порошкоподібні проби – за допомогою спеціальних пристроїв або під час використання вугільних електродів, у яких висвердлюється канал для набивання порошкоподібної проби. Застосовують також брикетування порошку, що аналізують, із добавкою металів, їх оксидів або графіту. Виготовлений брикет потім стає електродом.

**Полум'я.** Це відоме ще з часів Бунзена та Кірхгофа джерело світла в спектральному аналізі. Полум'я дає достатньо яскравий і стабільний спектр. Простота регулювання та надійність роботи полум'яних джерел зумовили, по суті, друге народження полум'яно-фотометричних методів, уживаних дуже широко. Збудження спектрів у полум'ї здебільшого має термічний характер. Температура полум'я залежить від складу горючої суміші. Полум'я звичайного газового пальника має температуру приблизно 900 °С. Суміш водню з повітрям дає 2 100 °С, водню з киснем 2 800 °С, ацетилену з киснем – близько 3 000 °С.

За допомогою полум'яних джерел визначають понад 40 елементів (Mg, Cu, Mn, Pb, лужні елементи, лужно-земельні тощо). У полум'ї не збуджуються так звані важкозбуджувані елементи й загальна картина спектра є більш простою, ніж дугового або іскрового. Речовину, яку аналізують уводять у полум'я у вигляді розчину за допомогою спеціального розпилювача, що забезпечує рівномірне її знаходження.

**Дуга.** Електрична дуга – це електричний розряд за порівняно великої сили струму (5–7 А) й невеликої напруги (50–80 В). Розряд підтримується за рахунок термоелектронної емісії з розжареної поверхні катода. Розряд пропускають між електродами з аналізованого зразка або між зразком та електродом, що не містить елементів, які визначаються. Температура дуги досягає 5 000–6 000 °С. Уведення в електроди домішок, що володіють нижчим, ніж основний елемент проби, потенціалом збудження знижує температуру дуги. Так, у присутності солей калію температура дуги між вугільними електродами падає із 7 000 до 4 000 °С. Це відкриває можливість регулювати температуру дуги й підтримувати її постійною методом введення в зону розряду елемента з низьким потенціалом збудження – так званого спектроскопічного буфера. Зазвичай це солі натрію або калію в достатній кількості. У присутності спектроскопічного буфера встановлюється певна температура плазми, практично не залежна від складу проби, що аналізується.

Під час аналізу тугоплавких металів і сплавів електроди дуги роблять зі зразка, що аналізується. Для аналізу легкоплавких металів і сплавів, а також руди, мінералів, скла, шлаків та інших непровідних матеріалів електродами служать зазвичай графітові або вугільні стержні – так зване спектральне вугілля. Пробу, що аналізують, поміщають у канал одного з електродів, вона випаровується в плазму під час роботи дуги.

У дузі вдається одержати спектр майже всіх елементів. Використовують дугу постійного та змінного струму. Для забезпечення безперервності горіння й стабілізації процесу розряду застосовують спеціальні дугові генератори. Яскравість дугового спектра достатньо велика, а іноді надмірна, що може виявитися недоліком, оскільки значно збільшує фон. Не завжди достатня відтворюваність умов збудження в дузі обмежує застосування дугових спектрів переважно якісним і напівкількісним аналізом. Істотним недоліком дуги є також значне руйнування зразка, що аналізують. Підвищення напруги зазвичай покращує стабільність дуги, що призводить до підвищення точності аналізу. Високовольтна дуга живиться напругою в декілька тисяч вольт.

У практиці спектрального аналізу застосовують також плазмовий пальник або плазмотрон (рис. 6.1).

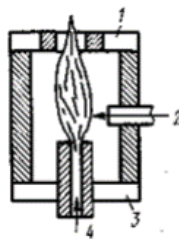


Рисунок 6.1 – Плазмотрон: 1 – анод, 2 – вхід інертного газу, 3 – катод, 4 – вхід аналізованого розчину

Плазмотрон є камерою з двома графітовими електродами. У камері між анодом 1 і катодом 3 запалюється дуга за умови сили струму 20–30 А й по трубці, розташованій по дотичній до стінки, подається інертний газ 2 при 150–200 кПа. В аноді є

отвір, через який інертний газ виходить. Вихрові потоки газу в камері охолоджують плазму зовні, що призводить до стиснення розрядного шнура та збільшення в ньому щільності струму. Стисла плазма разом із газом викидається через отвір анода у вигляді струмини завдовжки 10–15 мм, що світиться над поверхнею анода.

Температура в плазмі досягає 5 000–10 000 °С і вище. Розчин, що аналізується 4, подається в плазму спеціальним розпилювачем. Під час аналізу твердих зразків проби можуть поміщувати в катод або також уводити в плазму розпилювачем. Висока температура та інтенсивність свічення роблять плазмотрон вельми перспективним джерелом збудження, особливо для аналізу речовин, що важко випаровуються та збуджуються. Велике аналітичне застосування знаходить також високочастотний плазмотрон з індукційною котушкою, що живиться ВЧ-генератором.

**Іскра.** Для одержання іскри використовують спеціальні іскрові генератори, принципова схема якого наведена на рисунку 6.2.

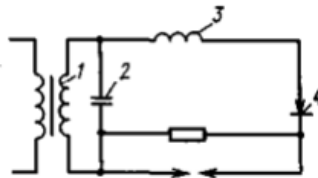


Рисунок 6.2 – Принципова схема іскрового генератора:  
1 – обмотка трансформатора, 2 – ємність, 3 – котушка самоіндукції, 4 – іскровий проміжок

Схема містить вторинну обмотку трансформатора 1, приєднану паралельно ємності 2 й послідовно до котушки самоіндукції 3 та іскрового проміжку 4. Пробивна напруга більш постійна в керованих схемах. Так, у дузі Райського введений допоміжний розрядний проміжок, що задає та підтримує на постійному рівні пробивну напругу основного розрядного проміжку. Під час горіння іскри розвивається температура



7 000–10 000 °C і відбувається збудження всіх елементів. За необхідності температура іскри може бути підвищена до 12 000 °C і вище. Для проведення локального мікроспектрального аналізу застосовують мікроіскровий метод, у якому використовують голчасті електроди (наприклад, мідні) та встановлюють малу міжелектродну відстань. Мікроіскровий метод дає можливість виявити локальне розподілення елементів по поверхні в сталях, залізі та інших зразках із локальністю 0,3–0,5 мм<sup>2</sup>. Техніку мікроіскрового аналізу застосовують також у методі перенесення, коли в результаті мікроіскрового розряду невелика кількість речовини з поверхні зразка переноситься на допоміжний вугільний електрод, спектр якого надалі збуджується й досліджується звичайним методом.

Яскравість іскрового спектра недостатня для візуального аналізу. Основну перевагу іскри становить велика стабільність умов розряду, а отже, необхідна в кількісному аналізі стабільність умов збудження. Робота з іскрою практично не викликає руйнування зразка, що вигідно відрізняє іскру від дуги.

Перспективним високочутливим джерелом світла є також порожнистий катод, у якому можуть збуджуватися елементи з високим потенціалом збудження.

**Фотоелементи.** Фотоелементами називають пристрої, що перетворюють світлову енергію на електричну. Дія фотоелементів ґрунтується на використанні фотоєфекту. Розрізняють зовнішній і внутрішній фотоєфекти. При *зовнішньому фотоєфекті* поглинання світла призводить до відриву електрона з опромінюваної поверхні. *Внутрішній фотоєфект* характеризується збільшенням електричної провідності речовини під дією світла. Якщо внутрішній фотоєфект виявляється поблизу граничного шару між двома напівпровідниками або напівпровідником і металом, то виникає фото ЕРС. Це явище іноді виділяють в особливий вид фотоєфекту й називають фотогальванічним ефектом або ефектом замкового (що замикає) шару.

*Практичне застосування методу.* Методи емісійного спектрального аналізу використовують у багатьох сферах науки

ї техніки та в різних галузях народного господарства. За допомогою цього методу виконують значну частину аналізів у металургійній промисловості, аналізують початкову сировинну й готову продукцію. Особливе значення має спектрально-аналітичний контроль за ходом плавлення, на підставі якого вносять оперативні зміни в хід технологічного процесу, наприклад, за вмістом легуючих та інших добавок. Візуальний спектральний аналіз виявився дуже зручним методом сортування вторинної сировини металургійного виробництва, дозволяючи за декілька хвилин установити тип сплаву або марку сталі, що необхідно під час складання або коректування шихти.

Дуже ефективним виявилось застосування спектральних методів під час аналізу різних геологічних проб під час пошуку корисних копалини, а також для контролю технологічного процесу на гірничо-збагачувальних і гідрометалургійних підприємствах. За допомогою спектрального аналізу контролюють якість руди, що надходить, ступінь вилучення корисних і компонентів, що заважають, а нерідко і якість продукту.

Істотну роль відіграє спектральний аналіз природних і стічних вод, ґрунту, атмосфери та інших об'єктів навколишнього середовища, а також у медицині та біології. Важливе значення має спектральний аналіз чистих матеріалів в електронній техніці, аналіз реактивів тощо. Успішно використовують спектральний аналіз у космічних дослідженнях. Процес удосконалення методів емісійної спектроскопії продовжується.

Під час загального оцінювання методів емісійної спектроскопії необхідно насамперед відзначити їх низьку межу виявлення, точність, швидкість виконання аналізів та універсальність. Середня межа виявлення методами емісійної спектроскопії становить  $10^3$ – $10^4$  % (до  $10^5$  %), а в разі використання прийомів збагачення він знижується до  $10^5$ – $10^7$  %. Похибка визначення характеризується в середньому величиною 1–2 %. У зв'язку з експресністю, точністю та іншими

перевагами емісійний спектральний аналіз широко використовують на практиці. Велику частину визначень у металургійній і машинобудівній промисловості виконують за допомогою спектрального аналізу. Численні застосування знайшов спектральний аналіз і в інших галузях народного господарства та техніки (геології, хімічній промисловості, сільському господарстві, космохімії).

### **Метод полум'ної фотометрії**

Поява спеціалізованих полум'яних емісійних спектрометрів сприяла відособленню методу фотометрії полум'я й додання йому певної самостійності, хоча, звичайно, фотометрія полум'я залишилася одним із методів емісійного спектрального аналізу.

Полум'яний емісійний аналіз ґрунтується на вимірюванні випромінювання збудженими в полум'ї атомами металів. Цей аналіз є частиною емісійного спектрального аналізу, у якому за джерела збудження використовують полум'я різних типів:

Світільний газ–повітря	1 700–1 840 °С
Пропан–повітря	1 925 °С
Ацетилен–повітря	2 125–2 397 °С
Водень–повітря	2 000–2 045 °С
Світільний газ–кисень	2 370 °С
Ацетилен–кисень	3 100–3 137 °С
Диціан–кисень	4 380 °С

### **Схема процесів у полум'ї**

Розчин солі → аерозоль рідини-газ → аерозоль тверде тіло–газ → пари солі → дисоціація → Me.

Аналізований розчин вводять у полум'я пальника у вигляді аерозолу. Водночас розчинник випаровується, а солі металів дисоціюють на атоми, які за певної температури збуджуються. Збуджені атоми, переходячи в нормальний стан, випромінюють світло характеристичної частоти, що виділяє світлофільтр, а інтенсивність його вимірюється фотоелементом.

У полум'ї збуджуються досить багато елементів, причому їх кількість зростає зі збільшенням температури полум'я. Атомні спектральні лінії в полум'ї вилучають лужні й лужноземельні метали, галій, індій, хром, манган, нікель, кобальт, купрум, аргентум та ін.

Інтенсивність випромінювання спектральної лінії прямо пропорційна кількості введених у полум'я атомів (N) або концентрації солі металу в розчині за постійних умов збудження.

За умови стабільної роботи приладу залежність між концентрацією речовини в пробі та величиною відліку (сила струму) на приладі має лінійну природу.

Однак ця відповідність може бути порушена рядом процесів:

- в'язкістю та поверхневим натягом розчину, який розпилюють;
- самопоглинанням (реабсорбцією) за умови високих концентрацій елемента, що визначається, у полум'ї;
- йонізацією атомів металу за високих температур;
- утворенням малолетких і малодисоційованих сполук;
- аніонним ефектом;
- катіонним ефектом.

Для усунення впливу цих факторів до досліджуваного розчину можна додавати спирти, кетони, ацетатну кислоту (все призводить до зниження поверхневого натягу й покращання розпилення); уведення вивільнюючих добавок (ЕДТА, 8-оксихінолін) і відповідно проведена пробопідготовка допоможуть позбутися аніонного й катіонного ефектів, його можна врахувати також методом підготовки стандартних розчинів в умовах аналогічних до досліджуваного або за допомогою застосування побудови градуувального графіка за методом добавок.

У полум'яній фотометрії застосовують два типи приладів:

- полум'яні фотометри;
- полум'яні спектрофотометри.

У перших спектральна лінія виділяється за допомогою світлофільтра. Цей елемент у спектр не розкладає, а пропускає лише хвилі певної довжини. Кожний світлофільтр – це середовище, яке пропускає лише певну ділянку спектра. На фотометрах визначають невелику кількість елементів: калій, натрій, літій, кальцій та інші лужні й лужноземельні метали. Фотометри мають малу роздільну здатність і дозволяють аналізувати прості за складом розчини.

У полум'яних спектрофотометрах вилучене світло розкладається за допомогою призми або дифракційної решітки (гратки). У спектрі виділяють необхідну спектральну лінію (за допомогою щілини). Спектрофотометри дають можливість аналізувати велику кількість елементів, мають високу чутливість і селективність.

Дифракційна решітка зазвичай складається з великої кількості вузьких штрихів, нанесених на поверхню прозорого або відбиваючого матеріалу на однаковій відстані. Ширина штриха повинна бути дещо більшою від довжини хвилі. У цьому разі спостерігаємо явище огинання штрихів променями (дифракцію). Відповідно розрізняють прозорі та відбивні дифракційні гратки. Випромінювання, що проходить через щілину, поширюється під будь-яким кутом до попереднього напрямку. Хвилі, що розповсюджуються в одному напрямі від різних щілин, мають різні фази й гасять одна одну. Якщо ж різниця фаз цих хвиль дорівнює нулю або цілому числу хвиль, то спостерігаємо підсилення амплітуди коливань. Це явище накладання хвиль називають інтерференцією.

Максимуми (як і мінімуми) для довжин хвиль, що пройшли через гратку, спостерігають під різними кутами, тобто відбувається розподілення за їх довжинами. Отже, випромінювання після проходження через гратку, крім дифрагування та інтерферування, ще й диспергує – розкладається в спектр.

Випромінювання, проходячи через диспергувальний вузол спектрального приладу, розпадається на множину паралельних пучків різної довжини хвилі. Лінза, що фокусує, збирає промені

однієї довжини хвилі у відповідних місцях своєї фокальної площини у вигляді монохроматичних зображень вхідної щілини – спектральних ліній.

Фотопластинка, розташована у фокальній площині, реєструє весь спектр.

Вибір методу реєстрації залежить від аналітичної задачі. Наприклад, у видимій області зручні візуальний і фотографічний методи, для інфрачервоної потрібен фотоелектричний.

Фотоелектричні реєстратори – це вакуумні фотоелементи, у яких використовується явище фотоефекту, різні фотоелектронні помножувачі (ФЕП), у котрих, крім фотоефекту, реалізується підсилення завдяки вторинній електронній емісії.

Методика аналізу полягає в:

- підготовці зразка до аналізу;
- уведенні розчину в полум'я;
- виділенні аналітичної спектральної лінії атомів елемента, що аналізується;
- вимірюванні інтенсивності спектральної лінії;
- розрахунку концентрації речовини в пробі.

Основні прийоми кількісного аналізу в полум'яній фотометрії:

- метод градуювального графіка;
- метод добавок;
- метод порівняння.

Градуювальний графік будують за серією стандартних розчинів у координатах: величина струму ( $I$ , мкА) – концентрація ( $C$ , мкг/мл).

Метод добавок застосовують для визначення «слідів» елементів і розчинів із високою концентрацією. Обов'язковою умовою при цьому є визначення області концентрацій із прямолінійною ділянкою калібрувального графіка.

Концентрацію методом обмежувальних розчинів вимірюють за інтенсивністю випромінювання аналізованого розчину та двох стандартних розчинів із меншою та більшою концентрацією (порівняно з аналізованим розчином)  $C_1$ - $C_X$ - $C_2$ .

Тому кожному вимірюваному розчину відповідно до його концентрації відповідає його інтенсивність випромінювання:  $C_X - I_X$ ;  $C_1 - I_1$ ;  $C_2 - I_2$ .

Чутливість полум'яної фотометрії залежить від: інтенсивності аналітичної лінії, хімічного складу аналізованого розчину, стабільності роботи апаратури. Наприклад, натрій можна визначати за умови концентрації 0,001 мкг/мл, а калій – 0,01 мкг/мл.

Метод полум'яної фотометрії з успішно застосовують для визначення калію, натрію, кальцію, магнію в біологічних рідинах і субстратах; в фармацевтичних препаратах, зокрема «Аспаркам» («Панангін»), міститься калій аспарагінат. Вміст калій аспарагінату знаходять методом порівняння зі стандартним розчином калію, а перерахунок проводять на калій аспарагінат.

Порівнюючи методи емісійної фотометрії та абсорбційної спектрофотометрії необхідно зазначити, що емісійна фотометрія має такі переваги:

- вищу чутливість, бо вимірюють значення вилученої енергії, а не зміну інтенсивності характерного випромінювання;
- простоту апаратурного оформлення порівняно з атомно-абсорбційним аналізом.

### **Полум'яні фотометри**

У методі полум'яної фотометрії за основу беруть явище атомної емісії в результаті збудження цих атомів полум'ям. Суть атомної емісії зводиться до того, що під час теплового збудження електрони атомів можуть покидати свої стаціонарні орбіталі та переходити на вищі, які мають більший запас енергії. Але це триває лише деяку мить і електрони повертаються на попередні орбіталі з меншим запасом енергії випускаючи при цьому надлишок енергії у вигляді спектра (порції електромагнітного випромінювання певної довжини хвилі). Кожний досліджуваний елемент випускає лише свій спектр, а інтенсивність його залежить від кількості (концентрації) досліджуваної речовини. Залежність прямо пропорційна.

Це явище та цю залежність використовують у методі полум'яної фотометрії. На цьому принципі ґрунтується робота спеціальних приладів – полум'яних фотометрів.

Зараз використовують полум'яні фотометри різних марок: ФПЛ-1, ФПФ-58, ПФМ, ПАЖ-1, ПАЖ-3 та інші. Кожний указаний прилад має свої конструктивні особливості, але всі вони працюють за одним принципом.

Як і будь-який інший прилад емісійної спектроскопії, фотометр для фотометрії полум'я має джерело збудження (полум'яний пальник), елемент, що диспергує (зазвичай світлофільтр) і приймач світла – рецептор (зазвичай фотоелемент). У спектрофотометрах для полум'я замість світлофільтрів застосовують призми й дифракційні ґрати. Аналізований розчин у полум'я пальника вводять у вигляді аерозолу. При цьому розчинник випаровується, а солі металів дисоціюють на атоми, які при певній температурі збуджуються. Збуджені атоми, переходячи в нормальний стан, випромінюють світло характерної частоти, що виділяється за допомогою світлофільтрів, його інтенсивність вимірюється фотоелементом.

Кількісні визначення проводять методом градуувального графіка або методом добавок. Методи фотометрії полум'я характеризуються низькою межею виявлення (до 0,001 мкг/мл для лужних металів і 0,1 мкг/мл для інших) у разі похибки 1–3 %. Цим методом можуть бути визначені Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Ca, In, Ag і інші елементи. Однією з переваг методу фотометрії полум'я є також висока продуктивність.

Спектри, що одержують у полум'ї, простіші, ніж дугові або іскристі, оскільки температура полум'я нижча, ніж в електричних джерелах збудження. Це полегшує аналіз, але водночас звужує можливості методу кількості визначуваних елементів.

### **Полум'яно-емісійний фотометр ПАЖ-1**

Аналізатор рідини полум'яно-фотометричний ПАЖ-1 призначений для визначення мікроеlementів натрію Na, калію K, кальцію Ca і літію Li в розчинах методом спектрометрії



полум'я, у яке вводять досліджуваний розчин у вигляді аерозолю.

Робота приладу ґрунтується на об'єктивному вимірюванні інтенсивності емісії різних елементів, солі яких вводять газоповітряне полум'я. Розчин солі досліджуваного елемента засмоктуються, розпилюється й подається в пальник.

Аерозольно-газова суміш, що утворює полум'я у вигляді конуса, забарвлюється в колір, що відповідає емісії даного елемента. Збуджені в полум'ї атоми вимірювальних елементів випромінюють світло певної довжини хвилі.

Інтенсивність випромінювання є водночас кількісною характеристикою процесу, що протікає в полум'ї.

Для виділення вимірювальної спектральної лінії в приладі застосовують інтерференційні та абсорбційні світлофільтри, підібрані так, щоб максимума пропускання співпадали з довжиною хвилі аналізованого елемента.

Фотоприймачі пов'язані з мікроамперметром, стрілочний вказівник якого відхиляється пропорційно зміні інтенсивності випромінювання аналізованого елемента.

Експериментальні результати, репрезентовані у вигляді графічної залежності показників приладу від концентрації, дають стандартну калібрувальну криву, за якою легко може бути обчислена концентрація досліджуваного розчину.

#### *Порядок роботи*

Перед роботою переконатися, що:

– прилад підключено до джерел повітря та газу й надійно заземлений;

– кран «газ» закритий;

– ручка «смещение шкалы» в положенні «App»;

– ручки «чувствительность плавно», «постоянная времени» та «чувствительность грубо» – у положенні «0», «установка нуля» – у середньому положенні;

– у гідрозатворі є вода;

– тумблер «сеть» був у положенні «вимкнено».

Штепсельну вилку приладу й компресора увімкнути в мережу 220 В.

Загальний вид полум'яно-емісійного фотометра ПАЖ-1 наведено на рисунку 6.3.

Ручкою 18 перекрити світловий канал (засунути до упору). Увімкнути компресор. Тиск повітря, указаний манометром компресора, повинен бути в межах 0,8–0,9 кг/см<sup>2</sup>. Поплавець витратоміра «воздух» повинен показувати витрату. Регулювання тисків повітря проводять дроселем «Воздух».

Відкрити вентиль газового балона, через оглядове вікно 15 піднести до пальника запалений сірник чи запальничку, відкриваючи одночасно кран 2 «газ». Подання газу збільшувати доти, поки не спалахне полум'я, яке потрібно відрегулювати за кольором і величиною внутрішніх конусів.

Прилад має найбільшу чутливість за величини внутрішніх конусів (висоти полум'я) – 5–8 мм та їх блакитно-зеленуватого кольору.

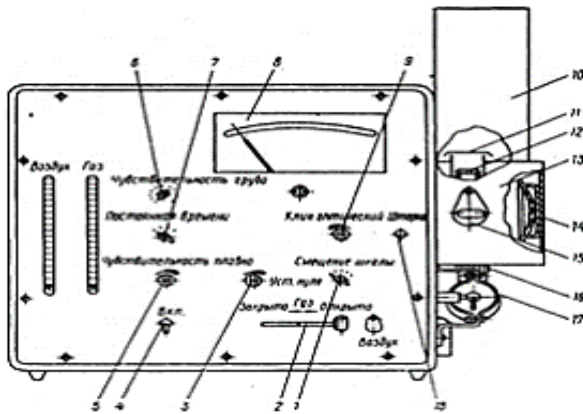


Рисунок 6.3 – Загальний вигляд ПАЖ-1: 1 – ручка «смещение шкалы»; 2 – ручка крана «газ»; 3 – ручка «установка нуля»; 4 – тумблер «сеть»; 5 – ручка «чувствительность плавно»; 6 – ручка «чувствительность грубо»; 7 – ручка «постоянная времени»; 8 – вимірювальний прилад; 9 – ручка «клин оптический»; 10 – світлозахисний кожух; 11 – кришка; 12 – пальник; 13 – камера; 14 – дзеркало відображення; 15 – оглядове вікно; 16 – гайка для піднімання пальника; 17 – вузол збудження; 18 – ручка «шторка»

Під час роботи на максимальній чутливості необхідно використовувати розпилювач із голкою діаметром 0,6 мм. Розпилювачі з голками діаметром 0,89 і 1,01 призначені для роботи з більш в'язкими середовищами й високими концентраціями досліджуваних елементів.

Установити на пальник захисне скло. Закрити його кришкою 11, що зменшує вихідний отвір продуктів згорання.

Установити світлозахисний кожух 10, прослідкувати, щоб він не доторкався захисного скла. Увімкнути тумблер 4 «сеть». Перед початком роботи прилад повинен прогрітися 30 хвилин.

Перемкнути ручку 1 в положення «0». Під час налаштування на максимальну чутливість ручку 6 установити в положення «10», а ручку 5 – до упору за годинниковою стрілкою. Ручкою 3 встановити стрілку мікроамперметра 8 у положення «0».

Ручкою 7 установити постійну часу, яка збільшується при обертанні ручки за годинниковою стрілкою.

Установити ручку диска світлофільтрів у положення досліджуваного елемента (наприклад, для натрію – у положення Na), ручкою 18 відкрити світловий канал (витягти до себе до упору).

Стрілка мікроамперметра може зміститися з нуля. Повільно обертаючи ручку 9 «клин оптический» повернути стрілку мікроамперметра на «0». Поставити під капіляром для всмоктування чашечку з дистильованою водою.

Про роботу розпилювача можна судити за зміною рівня води в чашечці та появою сепарату на зливі.

Під час фотометрування дистильованої води положення «нуля» порівняно із «сухим» полум'ям може зміщуватися. Якщо зміщення значне, його можна ліквідувати зміною подання газу та зміною положення пальника (обертаючи гайку 16).

#### *Методика побудови градувальної кривої*

Визначення концентрації того чи іншого елемента починається з побудови градувальної кривої. Будується вона для кожного елемента за стандартними розчинами, що готують згідно методикою приготування стандартних розчинів для

побудови калібрувальних кривих, що застосовують у полум'яній фотометрії.

Робочий діапазон вимірювань вибирають відповідно до очікуваних концентрацій досліджуваної речовини в розчинах. Однак, якщо всередині інтервалу визначуваних концентрацій є розчини, що відрізняються за концентраціями більше ніж на порядок, такі розчини необхідно розбити на групи й для кожної встановлювати свій робочий діапазон вимірювань.

При цьому додержуються такого правила: найбільша концентрація стандартного розчину повинна бути не меншою, ніж визначувані концентрації в досліджуваних розчинах.

Для побудови градуювальної кривої необхідно діяти так:

- підготувати прилад до роботи;
- ретельно промити поліетиленові чашечки під стандартні й досліджувані розчини;
- налити стандартні й досліджувані розчини в поліетиленові чашечки, попередньо сполоснувши їх розчином, що наливають;
- накрити всі чашечки, щоб захистити розчини від потрапляння пилу;
- у наборі стандартних розчинів необхідно мати дві чашечки з очищеною водою. Одну з них використовують для промивання капіляра й системи під час переходу від розчину до розчину, а іншу – як «нульовий» зразковий розчин. У разі переходу від одного розчину до іншого завжди необхідно промивати систему призначеним для цього «нульовим» розчином;
- перевірити, чи налаштований прилад на досліджуваний елемент;
- установити ручку 5 (рис. 6.3) в середнє положення;
- піднести до капіляра для всмоктування чашечку зі стандартним розчином, концентрація якого максимальна для робочого діапазону вимірювань;
- ручкою 6 домогтися такого положення, щоб стрілка мікроамперметра давала відхилення в межах шкали приладу (тобто не зашкалювала ні за нуль, ні за 100 поділок);

- ручкою 5 установити стрілку мікроамперметра на поділку 100;
- забрати розчин, закрити шторку та встановити стрілку мікроамперметра на нуль ручкою 3;
- відкрити шторку та, використовуючи «нульовий» розчин, установити стрілку мікроамперметра на нуль ручкою 9;
- знову поставити стандартний розчин із максимальною концентрацією, якщо це необхідно, і за допомогою ручок 5 і 6 вивести стрілку мікроамперметра на поділку 100;
- повторити всі попередні операції, якщо під час установлення «нульового» розчину стрілка не стає на нуль.

Так, методом наступних наближень, виставляють робочий діапазон. Після того, як робочий діапазон встановлено, будують калібрувальну криву. Для цього послідовно вводять у полум'я всі стандартні розчини від «нульового» до розчину з вибраною максимальною концентрацією та записують показники приладу для кожного стандартного розчину. За цими даними будують калібрувальну криву в координатах «відлік–концентрація».

Необхідно пам'ятати, що зняття показників і подальша робота з визначення концентрацій досліджуваного елемента в розчинах повинні проходити за умов незмінної витрати газу й повітря та незмінному положенні всіх інших ручок приладу. Фотометрування розчину відбувається, доки стрілка мікроамперметра не зупиниться біля якогось значення (чи буде дещо коливатися біля якогось значення), це й буде відлікова величина.

Під час роботи з малими концентраціями може статися так, що такі коливання стрілки будуть значними. Щоб їх уникнути, можна скористатися ручкою 7 (постійна часу).

Обертання цієї ручки за годинниковою стрілкою призводить до збільшення постійної часу приладу: водночас пригнічуються коливання, але й час виходу стрілки мікроамперметра на показники також зростає.

Якщо ж концентрація досліджуваного розчину не відома, то розчин фотометрують за умови пригніченої чутливості, а

потім поступово збільшують чутливість так, щоб стрілка була в правій частині шкали.

Після цього підбирають стандартний розчин, який давав би приблизно таке саме відхилення показника. За цим стандартним розчином судять про діапазон, у якому повинна бути побудована градувальна крива.

Наявність у приладі ручки 1 «смещение шкалы» дозволяє збільшити діапазон вимірювань у 4–5 разів, без переналаштовування приладу. Для цього після закінчення калібрування приладу в положенні «0» ручки 1, не торкаючись інших ручок, перемикають ручку 1 у положення «100» і, підставляючи стандартні розчини з концентраціями більш високими, ніж ті, що використовували під час калібрування в положенні «0», продовжують калібрування приладу, переходячи до більших концентрацій, і, коли прилад починає зашкалювати, – до великих зміщень (відповідно до положення «200», а потім і «300»).

Градувальна криву при постійних умовах роботи потрібно періодично перевіряти (через 8–10 вимірювань). У разі зміни тиску повітря або газу змінюється величина та колір конусів полум'я, а також під час зміни чутливості приладу необхідно будувати нову градувальну криву. Зміна тиску газу й повітря контролюється за ротаметрами 15.

#### *Методика вимірювань*

Вимірювання зводяться до порівняння показників приладу, одержаних на досліджуваних розчинах, із показниками, одержаних на стандартних розчинах заздалегідь відомою концентрацією визначуваного елемента. Тому особливо важливо, щоб умови, за яких проводять визначення, були ідентичними з тими, за яких проводили градування приладу. Велике значення буде мати точність приготування стандартних розчинів, урахування впливу супутніх елементів, ідентичність фізичних і фізико-хімічних властивостей стандартних розчинів, у яких проводять визначення. У зв'язку з тим, що прилад має високу чутливість, необхідно звернути особливу увагу на присутність досліджуваного елемента в пилові навколишнього

повітря чи газах, що використовують у приладі: наприклад, досить запалити цигарку під час визначення вмісту калію і показники приладу різко зростуть (дим тютюну містить велику кількість калію).

Після побудови градуовальної кривої приступають до визначення концентрацій елемента в досліджуваних розчинах. Для цього знову фотометрують «нульовий» стандарт, потім беруть розчини з досліджуваним елементом і по черзі вводять їх у полум'я. За величиною відліку мікроамперметра й за градуовальною кривою визначають концентрацію елемента.

Якщо в процесі вимірювань трапляються досліджувані розчини, концентрація яких більша від вибраного діапазону, то користуючись ручкою «смещение шкалы» можна орієнтовно встановити їх концентрацію, виставляючи ручку в одне з положень «200» чи «300».

Оптичну схему полум'яно-емісійного фотометра ПАЖ-1 наведено на рисунку 6.4.

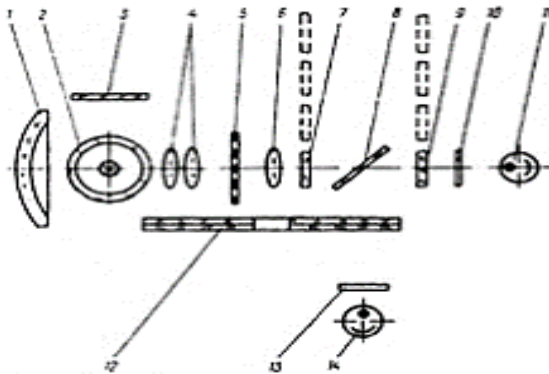


Рисунок 6.4 – Оптична схема ПАЖ-1:

- 1 – дзеркало відображення; 2 – теплозахисне скло; 3 – оглядове скло; 4 – конденсор; 5 – ґратка; 6 – колімаційна лінза;
- 7 – абсорбційні режекторні світлофільтри; 8 – світлоділильна пластинка; 9 – інтерференційні світлофільтри; 10 – захисне скло;
- 11 – фотоелемент; 12 – оптичний клин; 13 – захисне скло;
- 14 – фотоелемент

### Полум'яно-емісійний фотометр ПАЖ-3

Принципову схему емісійного полум'яного фотометра ПАЖ-3 зображено на рисунку 6.5.

Розчин проби 1 за допомогою розпилювача 2 переводять в аерозоль і вводять у полум'я пальника 3, де відбувається атомізація проби з подальшим збудженням її атомів. Збуджені атоми випромінюють спектр, із якого за допомогою світлофільтра 4 виділяють спектральну лінію елемента, що визначається. Фотоелемент 5 разом із реєстратором 6 вимірюють інтенсивність цієї лінії, пропорційної концентрації елемента в пробі.

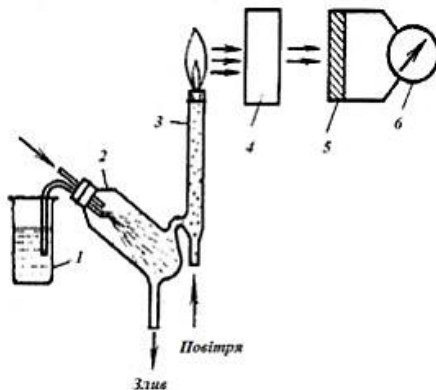


Рисунок 6.5 – Принципова схема емісійного полум'яного фотометра: 1 – розчин проби; 2 – розпилювач; 3 – пальник; 4 – світлофільтр; 5 – ФЕП; 6 – прилад для реєстрації

На рисунку 6.6 зображено зовнішній вигляд автоматизованого полум'яного фотометра ПАЖ-3, призначеного для вимірювання концентрації натрію, калію, літію, кальцію та індикації концентрації борної кислоти в однокомпонентних водневих розчинах.

Фотометр складається з вимірювального блока, компресора, балона та пристрою запалювання. На лівій передній частині вимірювального блока розташовані капіляр для подання проби у форсунку та оглядове скло. На правій передній частині – головні органи управління та індикації. Індикатори



інформують про готовність приладу до роботи, ймовірні аварії, одержані результати аналізу тощо. За передньою панеллю фотометра розташований звуковий випромінювач, що подає службові сигнали: довгий – помилка, два коротких – нормальне завершення операції.



Рисунок 6.6 – Зовнішній вигляд полум'яного фотометра ПАЖ-3

Управління здійснюють за допомогою клавіш, які дають можливість реалізувати відповідні режими роботи приладу. (Наприклад, КАЛИБ, РАБ, ТЕСТ: калібрування, робота, самодіагностика).

### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Поясніть будову та особливості емісійного спектрального аналізу.
2. Від чого залежить інтенсивність спектральних ліній?
3. Що відбувається під час дії світла на фотопластинку?
4. Дайте загальну характеристику фотоелектричних методів емісійного спектрального аналізу.
5. Дайте характеристику методу полум'яної фотометрії.
6. Які переваги й недоліки полум'яної фотометрії?
7. Поясніть методику полум'яної фотометрії.
8. На якому явищі ґрунтується метод полум'яної фотометрії?
9. Укажіть джерела збудження в полум'яній фотометрії.

## ТЕМА 7

### АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИЙ СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ. МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦІЙНИЙ СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз ґрунтується на визначенні концентрації речовини за поглинанням шаром атомної пари елемента монохроматичного резонансного випромінювання.

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз запропонований Уолшем у 1955 р. Метод відразу здобув визнання.

Під час поглинання кванта світла  $h\nu$  вільний атом  $A$  переходить у збуджений стан  $A'$

$$A + h\nu = A', \quad (7.1)$$

де  $h$  – постійна Планка;  $\nu$  – частота, що визначається умовою частот Бора

$$\nu = \frac{E_{A^*} - E_A}{h}, \quad (7.2)$$

де  $E_{A^*}$  і  $E_A$  – енергія атома в збудженому та основному станах відповідно.

Вільні атоми утворюють атомну пару, під час проходження через яку випромінювання від стороннього джерела інтенсивності  $I_0$  зменшується внаслідок поглинання до  $I_\nu$ . Це зменшення відбувається за експоненціальним законом

$$I_\nu = I_0 e^{-k_\nu c l}, \quad (7.3)$$

де  $k_\nu$  – коефіцієнт абсорбції, що характеризує чутливість до поглинання лінії частоти  $\nu$  за даних умов експерименту;

$l$  – довжина шляху випромінювання від стороннього джерела в поглинальному шарі атомної пари;  $c$  – концентрація атомів поглинального елемента в цій парі.

Відношення  $T = \frac{I_v}{I_0}$  називають пропусканням, а логарифм зворотної величини  $A = \ln \frac{1}{T} = \ln \frac{I_0}{I_v}$  – оптичною густиною поглинання. З урахуванням (7.3) маємо

$$A = k_v \cdot c \cdot l. \quad (7.4)$$

Оскільки довжина поглинального шару  $l$  є сталою для даного атомно-абсорбційного приладу і сталим (за певних конкретних умов експерименту) є коефіцієнт поглинання  $k_v$ , вважатимемо їх добуток також сталою величиною  $k$  і рівняння (7.4) набуває вигляду

$$A = k \cdot c. \quad (7.5)$$

Рівняння (7.5) дає можливість визначати концентрацію елемента за вимірними  $I_0$  і  $I_v$ . Побудований у координатах  $A$  і  $c$  градуовальний графік має вигляд прямої, що проходить через початок координат.

Найбільш вірогідною зміною енергетичного стану атома під час збудження є його перехід на рівень, найближчий до основного енергетичного стану, тобто резонансний перехід. Якщо на незбуджений атом спрямувати випромінювання з частотою, що дорівнює частоті резонансного переходу, кванти світла поглинатимуться атомами, а інтенсивність випромінювання зменшуватиметься. Використання цих явищ становить фізичну основу атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС). Отже, якщо в емісійній спектроскопії концентрацію речовини пов'язували з інтенсивністю випромінювання, яке було прямо пропорційне кількості збуджених атомів, то в ААС

аналітичний сигнал (зменшення інтенсивності випромінювання) пов'язаний із кількістю незбуджених атомів.

Розрахунки показують, що кількість атомів у збудженому стані незначна порівняно з кількістю атомів на основному (нижньому) рівні не перевищує 1–2 % від загальної кількості атомів. Це вигідно відрізняє аналіз атомної абсорбції від емісійної, оскільки за інших рівних умов величина аналітичного сигналу виявляється пов'язаною з більшою кількістю атомів, ніж в емісійній спектроскопії, а отже, величина сигналу в меншій мірі буде схильна до впливу випадкових коливань у режимі роботи різних вузлів атомно-абсорбційного спектрофотометра.

Атомно-абсорбційний аналізатор МГА-915 – спектрометр із земанівською корекцією застосовують для елементного аналізу природних, питних і стічних вод, ґрунтів, біологічних проб повітря (при об'ємі проби 40 мкг/л межі визначення окремих елементів становлять: Zn – 0,004, Cd і Cr – 0,03, Cu – 0,07, Pb – 0,12 мкг/л).

Переносний аналізатор ртуті РА-915 дає можливість проводити неперервний моніторинг вмісту цього токсичного металу в повітрі робочого приміщення, в атмосферному повітрі з автомобіля, судна, гелікоптера; методом холодної пари – у водах, методом піролізу – у харчових продуктах, нафті, крові, волоссі.

Портативний рентгенофлуоресцентний спектрометр Спектроскан-5 дає можливість визначати вміст 73 хімічних елементів. В екології його застосовують для контролю виробничих викидів, визначення концентрації металів у повітрі, воді, ґрунті, в пошуку руд, для контролю збагачення.

Атомно-абсорбційним методом не визначають елементи, резонансні лінії яких лежать у далекому ультрафіолеті (карбон, фосфор, галогени та ін.). Необхідність розчинення проби також можна розглядати як недолік, оскільки ця операція подовжує аналіз. Проте робота з розчинами спрощує еталонування й забезпечує високу відтворюваність результатів. До істотних недоліків методу належить неможливість одночасного

визначення декількох елементів, хоча для цього є всі передумови. Необхідно відзначити також, що, крім суто аналітичного застосування, ААС використовуються для визначення сили осцилятора, коефіцієнтів дифузії, тиску насиченої пари тощо.

### **Спрощена схема атомно-абсорбційного аналізу**

1. Атомізація проби. Пробу у вигляді аерозолу вводять у полум'я (якщо проба порошкоподібна – у графітовий атомізатор), унаслідок чого утворюється поглинальний шар атомної пари.

2. Опромінювання проби. Через поглинальний шар пропускають випромінювання суцільного спектра від будь-якого джерела.

3. Виділення аналітичної лінії. Потік випромінювання, який пройшов через поглинальний шар, розкладають у спектр і на останньому виокремлюють ділянку з лінією поглинання.

4. Побудова градууювального графіка та визначення величини поглинання аналітичної лінії.

5. Розрахунок концентрації досліджуваного елемента.

Переваги атомно-абсорбційного методу:

- менш жорсткі вимоги, ніж в емісійному методі, до стабільності джерела плазми;
- досить простий спектр елемента, що визначається;
- більша кількість елементів, що визначається, ніж при емісійному методі;
- переважно вища, порівняно з емісійним методом, чутливість.

### **Прилади для атомно-абсорбційної спектроскопії**

*Принципова схема приладів для атомно-абсорбційної спектроскопії*

Для аналізу за атомними спектрами поглинання створені спеціалізовані прилади – спектрофотометри різних типів. Визначення елементів атомно-абсорбційним методом полягає у вимірюванні відносної інтенсивності двох потоків випромінювання. Один із них проходить через плазму з уведеною в неї пробую, інший – контрольний. Вимірювання

можна здійснити двома способами. Перший шлях – це послідовне в часі вимірювання інтенсивності потоку, що пройшов плазму без поглинального шару атомної пари досліджуваного елемента, а потім вимірювання від того самого джерела інтенсивності потоку, який проходить через плазму з поглинальним шаром атомної пари. Цей спосіб реалізують за допомогою однопроменевих атомно-абсорбційних спектрофотометрів. Використання цього типу приладів вимагає високої стабільності атомізатора та джерела випромінювання.

Двопроменеві атомно-абсорбційні спектрофотометри дають можливість здійснити вимірювання в інший спосіб, а саме – одночасно вимірювати інтенсивності двох зазначених потоків.

Принципову схему спектрометра для атомно-абсорбційного аналізу, що складається з джерела випромінювання, модулятора випромінювання, атомізатора, монохроматора, підсилювача та реєстратора, зображено на рисунку 7.1.



Рисунок 7.1 – Принципова схема атомно-абсорбційного спектрометра: 1 – живлення джерела; 2 – джерело випромінювання; 3 – модулятор; 4 – атомізатор; 5 – монохроматор; 6 – детектор; 7 – підсилювач; 8 – відліковий пристрій

У двопроменевому приладі, крім того, є засоби, що розділяють потік перед поглинальним шаром (частина потоку проходить через шар, інша його минає), а потім зводять два потоки знову в один (рис. 7.2).

Лампа з катодом, який має порожнину всередині, – найпоширеніше в атомній абсорбції джерело випромінювання (рис. 7.3). Катод виготовляють із металу (елемента), для

визначення якого слугує лампа. У діючій лампі виникає тліючий розряд; йони газу, що заповнюють лампу, бомбардують катод, унаслідок цього лампа емісує спектр необхідного елемента. Для аналізу іншого елемента потрібна інша лампа, тому часто влаштовують поворотні турелі з декількома лампами для аналізу різних елементів.

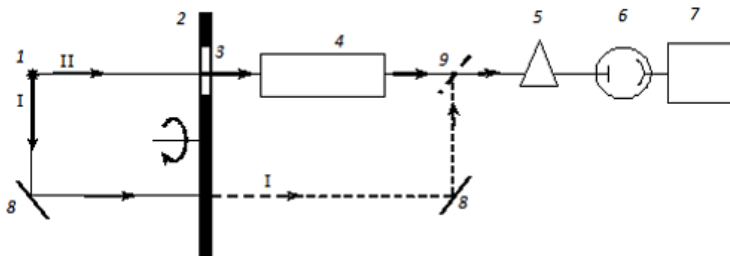


Рисунок 7.2 – Принципова схема двопроменевого атомно-абсорбційного спектрофотометра:

I – перший промінь; II – другий промінь

- 1 – джерело випромінювання; 2 – модулятор; 3 – віконце;  
 4 – атомізатор; 5 – монохроматор; 6 – ФЕП; 7 – реєстратор;  
 8 – плоскі дзеркала; 9 – напівпрозоре дзеркало

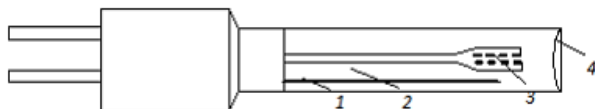


Рисунок 7.3 – Принципова схема лампи з порожнистим катодом:

- 1 – балон лампи; 2 – анод; 3 – катод; 4 – кварцове віконце

Крім ламп із порожнистим катодом, як джерело випромінювання використовують високочастотні безелектродні кулясті лампи. Ці лампи є порожнистими скляними або кварцовими кульками, заповненими відповідним металом (досліджуваним елементом) та інертним газом. Лампи розташовують у витках високочастотного хвилеводу, що забезпечує випромінювання лампи.

Модулятор виокремлює резонансне випромінювання елемента в полум’ї за певної довжини хвилі від аналітичного

сигналу. Зазначимо, що під час опромінювання атомної пари, крім поглинання, можливе також самовільне випромінювання збуджених атомів. Модулятор – диск з отворами, що обертається й перериває випромінювання лампи, не впливаючи на випромінювання проби, і разом з електронним підсилювачем, що працює з ним синхронно, дає можливість вилучити із загального сигналу випромінювання проби (рис. 7.4).

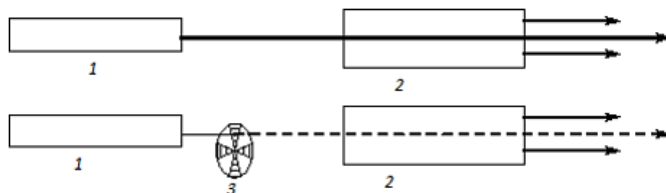


Рисунок 7.4 – Схема дії механічного модулятора:

1 – джерело випромінювання; 2 – атомізатор; 3 – модулятор

Атомізатор здійснює утворення поглинального шару атомної пари. Існують полум'яні й неполум'яні атомізатори. Найпоширеніший полум'яний атомізатор – щільний пальник із полум'ям у вигляді вузької смуги. Джерелом полум'я є суміш стисненого повітря та ацетилену, яка дає можливість досягти температури горіння від 2 000°C до 30 000°C. Пробу у вигляді розчину подають у пальник за допомогою форсунки. Її атомізація відбувається в декілька стадій: випаровування проби, термічна дисоціація молекул проби, утворення атомної пари та її локалізація.

Метод атомно-абсорбційної спектрометрії, якому властиві висока експресність і задовільна точність, використовують для визначення великої кількості металів малих концентрацій. Його широко застосовують під час аналізу природних і стічних вод (визначення Ca, Mg, Cu, Zn, Co, Mn, Ni, Pb, Cd, Hg, Ag, Bi, Ti), ґрунту (визначення Cu, Ni, Zn, Hg, Pb, Cr), проб повітря (визначення Ag, Cd, Sr, V, Cu, Co, Pb), фармацевтичних препаратів, проб нестандартного складу з порівняно високою концентрацією елементів. Методу притаманні висока селективність, низькі пороги виявлення елементів, простота



підготовки проб. Головний недолік – необхідність окремого джерела випромінювання для кожного елемента під час їх одночасного визначення, а також потреба у використанні досить складної та вартісної апаратури.

Принципова схема установки ААС наведена на рисунку 7.5.

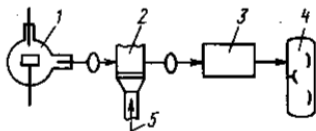


Рисунок 7.5 – Схема атомно-абсорбційного спектрофотометра:  
1 – джерело випромінювання; 2 – полум'я;  
3 – монохроматизатор; 4 – приймач світла;  
5 – аналізований розчин

Джерелом випромінювання є зазвичай лампа з порожнистим катодом, що містить елемент, який визначається. Катод такої лампи виготовляють у вигляді металевої склянки, у якій відбувається випаровування речовини та збудження атомів елементів під час електричного розряду в атмосфері інертного газу під невеликим тиском ( $\approx 102$  Па). Катоди, виготовлені з елементів із порівняно низькими температурами плавлення, легко руйнуються. Для визначення таких елементів використовують графітові катоди, просочені солями елементів, які визначаються. Анод у вигляді металевого стрижня розміщують поряд із катодом, обидва електроди поміщають у скляний балон зі скляним або кварцовим віконцем. Лампа живиться струмом від високоточного випрямляча – стабілізатора, що дає напругу 500–600 В з коливаннями, що не перевищує сотих частин відсотка.

Пари матеріалу катода та інших речовин, що знаходяться на внутрішній поверхні катода, потрапляють у плазму внаслідок катодного розпилювання та випаровування в процесі розряду при 200–300 В і 5–30 мА. У спектрі свічення за температури близько 800 К в порожнистому катоді спостерігаються резонансні частоти цих елементів. Застосовують також лампи із

СВЧ-збудженням (СВЧ-лампи) для визначення, наприклад, миш'яку, сурми, вісмуту, плумбуму та деяких інших елементів. Аналізована речовина у вигляді розчину подається в полум'я пальника, де при 2 000–3 000°C відбувається випаровування розчинника та атомізація проби.

Оскільки зменшення інтенсивності випромінювання пропорційне товщині світлопоглинального шару, пальники мають спеціальну конструкцію, що забезпечує постійну й достатньо велику довжину поглинального шару полум'я (5–10 см).

Останнім часом значного поширення в атомно-абсорбційній спектроскопії набули неполум'яні електротермічні атомізатори. Хоча електротермічні атомізатори для атомізації застосовують порівняно давно, початок практичному використанню їх в атомно-абсорбційній спектроскопії належало Б. В. Львову в 1961 р. Графітова кювета Львова являє собою трубчасту піч із графітовим електродом у центрі. Пробу у вигляді розчину або порошку наносять на торець графітового електроду й за рахунок могутнього дугового розряду вона миттєво випаровується. Відомі й інші конструкції електротермічних атомізаторів. Як монохроматизатори застосовують призми або дифракційні ґрати. Як приймач світла використовують фотоелементи або фотопомножувачі.

Комплектні прилади для ААС випускають у багатьох країнах. На сьогодні відомо понад 50 моделей таких спектрофотометрів.

Спектрофотометр «Сатурн» є одним із найбільш досконалих вітчизняних приладів ААС. Він може працювати як за дво-, так і за однопроменевою схемами. Освітлювальна система спектрофотометра сконструйована на основі лампи з порожнистим катодом, атомізація проби відбувається в полум'ї пальника, хоча в комплект приладу входить графітова кювета Львова. Як монохроматизатори використовують дифракційні ґрати, а інтенсивність випромінювання вимірюється фотоелектронним помножувачем.

Результат аналізу в методах атомної абсорбції здебільшого

залежить від кількості незбуджених атомів, яке у відомих межах порівняно мало змінюється з температурою. Це зменшує ефекти взаємного впливу компонентів проби на аналітичний сигнал. В емісійній спектроскопії результат аналізу здебільшого визначається кількістю збуджених атомів, частка яких невелика й істотно залежить навіть від невеликих коливань температури.

В ААС практично повністю виключена можливість накладення ліній різних елементів, оскільки в умовах аналізу атомної абсорбції кількість ліній у спектрі значно менша, ніж в емісійній спектроскопії.

### Молекулярно-абсорбційний спектральний аналіз

Основний закон світлопоглинання (Закон Бугера – Ламберта – Бера): атом, іон або молекула, поглинаючи квант світла, переходить у вищий енергетичний стан. Зазвичай це буває перехід з основного, незбудженого рівня на один із вищих, найчастіше на перший збуджений рівень. Унаслідок поглинання випромінювання ід час проходження його через шар речовини інтенсивність випромінювання зменшується тим більше, чим вище концентрація світлопоглинаючої речовини.

Закон Бугера – Ламберта – Бера зв'язує зменшення інтенсивності світла, що пройшло через шар світлопоглинальної речовини, з концентрацією речовини й товщиною шару. Щоб урахувати втрати світла на віддзеркалення й розсіяння, порівнюють інтенсивності світла, що пройшло через досліджуваний розчин і розчинник (рис. 7.6).

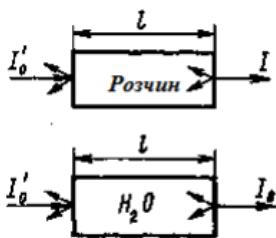


Рисунок 7.6 – Проходження світла через забарвлений розчин і розчинник

За однакової товщини шару в кюветах з однакового матеріалу, що містять один і той самий розчинник, втрати на віддзеркалення й розсіяння світла будуть приблизно однакові в обох пучках і зменшення інтенсивності світла буде залежати від концентрації речовини.

Оптична густина розчину, що містить декілька забарвлених речовин, володіє властивістю адитивності, яку іноді називають законом адитивності світлопоглинання. Відповідно до цього закону поглинання світла якою-небудь речовиною не залежить від присутності в розчині інших речовин. За наявності в розчині декількох забарвлених речовин кожна з них даватиме свій адитивний внесок в експериментально визначувану оптичну густину  $A$

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n, \quad (7.6)$$

де  $A_1, A_2 \dots$  – оптична густина речовини 1, речовини 2 тощо.

### **Спектри поглинання**

Світло поглинається розчином вибірково: при деяких довжинах хвиль світлопоглинання відбувається інтенсивно, а іноді не поглинається взагалі. Інтенсивно поглинаються кванти світла, енергія яких  $h\nu$  дорівнює енергії збудження частинки й вірогідність їх поглинання більша від нуля. Молярний коефіцієнт поглинання при цих частотах (або довжинах хвиль) досягає великих значень.

Розподілення за частотами (або за довжинами хвиль) значень молярного коефіцієнта поглинання називають спектром поглинання. Зазвичай спектр поглинання виражають у вигляді графічної залежності оптичної густини  $A$  або молярного коефіцієнта поглинання  $\epsilon$  від частоти  $\nu$  або довжини хвилі  $\lambda$ , падаючого світла. Замість  $A$  або  $\lambda$  нерідко відкладають їх логарифми.

Криві в координатах  $\lg A - \lambda$ , як показує рисунок 7.7, під час зміни концентрації і товщина шару переміщується по ординаті вгору або вниз паралельно самим собі, тоді як криві в координатах  $A - \lambda$ , (рис. 7.8) цією властивістю не володіють.

Істотне значення має ця особливість для якісного аналізу.

### *Основні вузли приладів спектроскопії абсорбції*

При всьому різноманітті схем і конструктивних особливостей приладів спектроскопії абсорбції в кожному з них є декілька основних вузлів, функції яких приблизно однакові в різних приладах (джерело світла, монохроматизатор, рецептор).

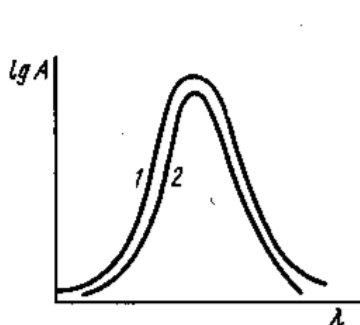


Рисунок 7.7 – Залежність  $\lg A$  від  $\lambda$ : 1 – розчин концентрації  $c$  у кюветі товщиною  $l$ , см; 2 – розчин концентрації  $\frac{1}{4}c$  або в кюветі товщиною  $\frac{1}{4}l$ , см

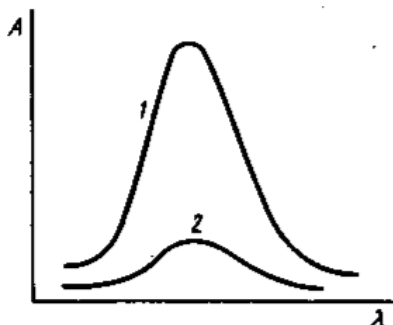


Рисунок 7.8 – Залежність  $A$  від  $\lambda$ : 1 – розчин концентрації  $c$  у кюветі товщиною  $l$ , см; 2 – розчин концентрації  $\frac{1}{4}c$  або в кюветі товщиною  $\frac{1}{4}l$ , см

До основних вузлів потрібно додати оптичну систему, що складається з лінз, призм і дзеркал, яка служить для створення паралельного пучка світла, зміни напрямку й фокусування світла, а також систему для порівняння інтенсивності світлових потоків (діафрагми, оптичні клини тощо).

У приладах спектроскопії абсорбції світло від джерела освітлення проходить через монохроматизатор і падає на кювету з досліджуваною речовиною. Інтенсивність монохроматичного світла, що пройшло через кювету, вимірюють приймачем світла (рецептором). Практично зазвичай визначають відношення інтенсивностей монохроматичного світла, що пройшло через досліджуваний розчин і через розчинник або спеціально вибраний розчин порівняння [12].

### *Джерела світла*

Основними джерелами освітлення в спектроскопії абсорбції є вольфрамові лампи розжарювання, газонаповнені лампи (воднева, ртутна), штифт Нернста і глобар. У простих приладах як джерело освітлення використовують денне світло.

У лампі розжарювання вольфрамова спіраль, що світиться, дає світло в широкому спектральному інтервалі. Проте скло пропускає світло лише в інтервалі довжин хвиль 350–1 000 нм, тобто у видимій частині спектра й самих ближніх ультрафіолетовій та інфрачервоної областях. У водневій лампі відбувається свічення водню під час розряду. Умови збудження підбирають так, що виникає практично суцільне випромінювання в області 200–400 нм. У ртутній лампі розряд відбувається в парах ртуті. Збуджені атоми ртуті випускають лінійчатий спектр, у якому переважає випромінювання з довжиною хвилі 254, 302, 334 нм.

Штифт Нернста є стовпчик, спресований з оксидів рідкоземельних елементів. Під час розжарювання методом пропускання електричного струму він дає випромінювання в області 1,6–2,0 або 5,6–6,0 мкм. Глобар-штифт із карборунду дає випромінювання в інтервалі 2–16 мкм також під час пропускання електричного струму.

#### *Монохроматизатори (монохроматори)*

Монохроматизаторами або монохроматорами називають пристрої для одержання світла із заданою довжиною хвилі. Проте термін «монохроматизатор» є відносним, оскільки під назвою монохроматор існують спеціальні спектральні прилади. Під час конструювання монохроматизаторів використовують різні оптичні явища: поглинання світла, інтерференцію, дисперсію тощо. Найбільш поширені в практиці спектроскопії абсорбції прилади, у яких як монохроматизатори застосовують світлофільтри та призми.

Відомо декілька типів світлофільтрів. Залежно від виду оптичного явища, використовованого для монохроматизації світла, конструюють інтерференційні або інтерференційно-поляризаційні світлофільтри абсорбції.

Дія світлофільтрів абсорбції ґрунтується на тому, що під

час проходження світла через тонкий шар унаслідок поглинання відбувається зміна величини й спектрального складу світлового потоку, що проходить. Світлофільтри абсорбції мають невелику прозорість ( $T = 0,1$ ) і досить широку смугу пропускання (30 нм і більше). Характеристики інтерференційних світлофільтрів значно кращі. Світлофільтр складається з двох якнайтонших напівпрозорих шарів срібла, між яким знаходиться шар діелектрика. У результаті інтерференції світла в пучку, що проходить, залишаються промені з довжиною хвилі, яка дорівнює подвоєній товщині діелектричного шару. Прозорість інтерференційних світлофільтрів становить  $T = 0,3 - 0,8$ . Ефективна ширина пропускання зазвичай не перевищує 5–10 нм. Для ще більшого звуження смуг пропускання іноді користуються системою двох послідовних інтерференційних світлофільтрів.

Найбільш універсальними монохроматизаторами є призми, виготовлені з кварцу, скла та деяких інших матеріалів. Для інфрачервоної спектроскопії використовують призми з LiF, NaCl, KBr та інших галогенідів лужних і лужно-земельних металів. Ці самі матеріали застосовують для виготовлення кювет. Призми дозволяють одержувати світло високої монохроматичності в широкій області довжин хвиль.

#### *Приймачі світла (рецептори)*

Як рецептори в приладах спектроскопії абсорбції здебільшого використовують фотоелементи, фотопомножувачі, а іноді інтенсивність світла оцінюють на око. Для вимірювання інтенсивності інфрачервоного випромінювання застосовують фотоелементи, термоелементи та болометри. Приймачі світла характеризуються спектральною чутливістю (здатністю сприймати випромінювання різної довжини хвилі) та інтегральною чутливістю, яку вимірюють за дією на рецептор не розкладеного в спектр випромінювання.

У термоелементах використовують термоЕРС, що виникає під час зміни температури спаювання між металами або сплавами під дією інфрачервоного випромінювання. Широко застосовують для цих цілей термопари срібла–вісмуту тощо.

Принцип дії болометра ґрунтується на зміні електроопору матеріалу під час нагрівання. Термочутливий елемент, яким є платинова, сурм'яна або інша тонка металева пластинка, включають у мостову схему. Інфрачервоне випромінювання викликає нагрівання термочутливого елемента й розбаланс моста, пропорційний інтенсивності падаючого випромінювання.

Промисловістю випускаються різні прилади спектроскопії абсорбції: колориметри, фотометри, фотоелектроколориметри, спектрофотометри тощо, у яких використовують різні комбінації освітлювачів, монохроматизаторів і приймачів світла [12].

### **Кількісний аналіз**

Методи кількісного аналізу ґрунтують на законі Бугера – Ламберта – Бера, що описується рівнянням

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c, \quad (7.7)$$

де  $A$  – оптична густина речовини;  $\lambda$  – довжина хвилі;  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання;  $l$  – товщина світлопоглинального шару;  $c$  – концентрація розчину.

У зв'язку з тим, що значення коефіцієнта пропускання  $T$  знаходяться в межах від 0 до 1 ( $1 \geq T \geq 0$ ), оптична густина розчину  $A = -\lg T$  може набувати, здавалося б, будь-яких позитивних значень від нуля до нескінченності, тобто  $\infty \geq A \geq 0$ . Проте експериментальному визначенню з необхідною точністю доступні далеко не будь-які значення  $A$ . Так, наприклад, значення  $A \leq 0,01$  не визначають у зв'язку з великою похибкою їх вимірювання.

Рівняння Бугера – Ламберта – Бера показує, що основними параметрами фотометричного визначення є довжина хвилі, за якої проводять вимірювання, оптична густина, товщина кювети й концентрація забарвленого розчину. Істотний вплив роблять різні хімічні чинники, пов'язані з повнотою та умовами протікання фотометричної реакції, концентрацією забарвлених та інших реактивів, їх стійкістю тощо. Залежно від властивостей аналізованої системи й характеристик фотометричного приладу,



що використовується, вибирають ті або інші умови аналізу.

### **Оптимальні умови фотометричного визначення**

*Довжина хвилі.* Під час визначення в розчині однієї світлопоглинальної речовини аналітичну довжину хвилі зазвичай вибирають на максимумі смуги поглинання. Якщо в спектрі є декілька смуг, вибір зазвичай зупиняють на найбільш інтенсивній, оскільки робота в області максимуму світлопоглинання забезпечує найбільш високу чутливість визначення. Плоскі максимуми переважають, оскільки при цьому менше позначається похибка в установленні довжини хвилі, ніж у разі гострих максимумів або круто спадаючих ділянок кривої. Бажано також, щоб чутливість приймача випромінювання в області аналітичної довжини хвилі була максимальна, проте практична реалізація цієї умови ускладнена, оскільки конструкція звичайних фотометричних приладів передбачає не більше двох фотоелементів. Вибір аналітичної довжини хвилі за наявності в розчині декількох світлопоглинальних речовин значно складніший. Він буде розглянутий під час вибору умов аналізу суміші забарвлених речовин.

*Світлопропускання (оптична густина).* Вимірювальний пристрій фотометричного приладу зазвичай має постійну похибку  $\Delta T$  у величині коефіцієнта пропускання  $T$  в усьому інтервалі його значень. Похибка в одиницях оптичної густини  $\Delta A$  у зв'язку із цим в усьому інтервалі не буде однаковою. Тому під час вирішенні деяких завдань зручніше оперувати з коефіцієнтом пропускання, а не з оптичною густиною.

*Товщина світлопоглинального шару.* Рівняння закону Бугера – Ламберта – Бера показує, що чим більша товщина шару, тим більша оптична густина, а отже, тим більш чутливим буде визначення за інших рівних умов. Проте зі збільшенням товщини шару (довжини оптичного шляху) зростають втрати на розсіювання світла, особливо під час роботи з розчинами. Кювети з товщиною шару більшою, ніж 5 см, для фотометрії розчинів зазвичай не застосовують.

Концентраційні умови проведення фотометричної реакції.

До рівняння основного закону світлопоглинання входить концентрація забарвленої (світлопоглинальної) сполуки, тому перетворення компоненту, який визначається, на таку сполуку є однією з найважливіших операцій, що здебільшого визначає точність аналізу. Забарвлені сполуки в розчині переважно одержують у результаті реакцій окиснення – відновлення й комплексоутворення. Окисно-відновлювальні реакції, вживані у фотометрії, наприклад, окиснення мангану до  $MnO_4^-$ , протікають практично повністю до кінця.

Значно складнішим є питання про концентраційні умови протікання в розчині реакцій комплексоутворення. Ускладнювальний вплив тут можуть зробити процеси ступінчастого комплексоутворення, недостатня стійкість комплексу, що утворюється, власне забарвлення реагенту тощо. Дію більшості цих чинників можна передбачати, якщо рівноваги в системі, що цікавить, достатньо детально вивчені й константи відповідних рівноваг відомі (константи стійкості координаційних сполук, дисоціації реагентів тощо). Використовуючи ці дані, можна розрахувати, наприклад, за яких значень рН і концентрації реагенту буде досягнута необхідна повнота реакції, як впливатимуть супутні елементи тощо.

Якщо забарвлена сполука утворена аніоном сильної кислоти, як, наприклад, під час визначення вісмуту у вигляді йодидного комплексу, то реакцію зазвичай проводять при постійній концентрації реактиву та в досить кислому середовищі, що забезпечує придушення гідролітичних процесів. Концентрація аніона в таких системах від кислотності середовища не залежить. Під час використання як реагенту слабкої кислоти, наприклад, визначення феруму у вигляді сульфосаліцилатного комплексу, рН розчину повинен відповідати слабокислій області, у якій дисоціація кислоти достатня й концентрація реактиву постійна. Особлива увага повинна бути приділена постійності рН в усіх досліджуваних розчинах. Для з'ясування оптимальних умов фотометричного визначення кожна система вимагає спеціального фізико-хімічного дослідження для встановлення складу сполук, що

утворюються, визначення констант рівноваги тощо.

*Чутливість і точність методу.* Мінімальну концентрацію, яку можна визначити фотометричним методом, розраховують за співвідношенням

$$C_{\min} = A_{\min} / (\varepsilon \cdot l). \quad (7.8)$$

Якщо для розрахунків прийняти, що  $A_{\min} = 0,01$ ,  $l = 1$  см і  $\varepsilon = 10^3$ , то

$$C_{\min} = 0,01 / (10^3 \cdot 1) = 10^{-5} \text{ моль / л}$$

Це не мінімальна концентрація фотометричного методу, оскільки  $\varepsilon$  може бути на декілька порядків більше, проте значення  $\varepsilon = 10^3$  властиве багатьом кольоровим сполукам, а отже, воно якоюсь мірою характеризує метод. Іноді як показник чутливості фотометричної реакції зазначають просто величину  $\varepsilon$ , відомі й інші характеристики чутливості. Точність фотометричних методів залежить від індивідуальних особливостей фотометричної реакції, характеристик уживаного приладу та інших чинників і змінюється в досить широких межах. Звичайна похибка фотометричних методів становить приблизно 1–2 %.

#### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. На якому явищі ґрунтується метод атомно-абсорбційної спектроскопії?
2. Перерахуйте етапи спрощеної схеми атомно-абсорбційного аналізу.
3. Які елементи можна визначати даними приладами?
4. Назвіть основний закон світлопоглинання.
5. Чим характеризується інтенсивність поглинання?
6. Що є основними джерелами світла в абсорбційній спектроскопії?
7. Що виступає в якості приймачів (рецепторів) світла?

8. Які оптимальні умови для фотометричного визначення?
9. Де використовують молекулярно-абсорбційні методи аналізу?

## ТЕМА 8

### РАДІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ

**Радіометричні методи аналізу** ґрунтуються на виявленні й вимірюванні як природної, так і штучної радіоактивності.

Для кількісного визначення радіоактивності використовують поняття абсолютної активності радіоактивних речовин, що вимірюють у кюрі, та питомої активності – радіоактивності одиниці маси даної речовини, тобто міри відносного вмісту радіонуклідів у досліджуваному зразку, її виражають кількістю розпадів за хвилину (чи секунду) й вимірюють у беккерелях.

Використовуючи природну радіоактивність, кількісно визначають понад 20 хімічних елементів, зокрема уран, торій, радій, актиній. Калій можна визначити у воді в концентрації 0,05 моль/л. Природна радіоактивність лежить в основі пошуку уранових руд за допомогою авіації та супутників.

Радіонукліди застосовують для виявлення пошкоджень у газопроводах, місць витікання води з магістральних колекторів стічних і каналізаційних вод.

Основними перевагами аналітичних методів, що ґрунтуються на вимірюванні радіоактивного випромінювання, є низький поріг виявлення аналізованого елемента й широка універсальність. Аналіз радіоактивації має абсолютно нижчий поріг виявлення серед усіх інших аналітичних методів ( $10^{-15}$  г). Перевагою деяких радіометричних методик є аналіз без руйнування зразка, а методів, що ґрунтуються на вимірюванні природної радіоактивності, – швидкість аналізу. Цінна особливість радіометричного методу ізотопного розведення полягає в можливості аналізу суміші близьких за хіміко-аналітичними властивостями елементів, таких, як цирконій + гафній, ніобій + тантал та ін.

Додаткові ускладнення в роботі з радіоактивними препаратами обумовлені токсичними властивостями

радіоактивного випромінювання, які не викликають негайної реакції організму й тим самим ускладнюють своєчасне застосування необхідних заходів. Це підсилює необхідність строгого додержання техніки безпеки під час роботи з радіоактивними препаратами. У необхідних ситуаціях робота з радіоактивними речовинами відбувається за допомогою так званих маніпуляторів у спеціальних камерах, а сам аналітик залишається в іншому приміщенні, надійно захищеному від дії радіоактивного випромінювання.

### **Радіометричні й дозиметричні прилади**

Для радіометричних вимірювань використовують велику кількість приладів, таких як радіометри «Прип'ять», УМФ-1500, УМФ-2000, РИ-БГ; прилади індивідуального дозиметричного контролю: ДП-22 В, ДП-24; лічильники Гейгера – Мюллера та багато інших.

*Прилади індивідуального дозиметричного контролю (ІДК)* призначені для визначення одержаної людиною дози опромінення за певний період часу у воєнний період і в екстремальних ситуаціях мирного часу. Зберігають і видають їх служби цивільного захисту за місцем роботи.

Усі прилади ІДК поділяють на два види: прямовказівні – показання знімаються безпосередньо; без шкали індикації («сліпі») – показання знімаються на спеціальних пристроях і зазвичай стаціонарних умовах.

Крім того, індивідуальні дозиметри поділяють за: методом індикації, типом датчиків, конструктивними особливостями, призначенням, видами реєстрованих випромінювань, доз, діапазоном доз.

**Радіометр «УМФ-2000»** (рис. 8.1) призначений для вимірювання активності альфа-випромінювальних ізотопів спектрометричним методом за допомогою альфа-бета радіометра «УМФ-2000» й поширює його функціональні можливості. Методика призначена для лабораторних аналізів під час проведення вимірювань проб навколишнього середовища. Вона ґрунтується на використанні спектрометричних властивостей «УМФ-2000» і складається у

вимірюванні енергетичних спектрів альфа-випромінювання рахункового зразка після радіохімічного селективного виділення радіонуклідів за відповідними методиками з подальшим обробленням на комп'ютері за допомогою програмного забезпечення. В основі методу розрахунку активності альфа-випромінювальних радіонуклідів із використанням спектрограми альфа-випромінювання рахункового зразка лежить модельний метод. Цю методику застосовують для модельного методу. Вона дозволяє визначати вміст високотоксичних альфа-випромінювальних радіонуклідів природного й техногенного походження в об'єктах навколишнього середовища. Діапазон активностей, що вимірюють за допомогою цієї методики, від  $10^{-3}$  до  $10^3$  Бк на рахунковий зразок або від  $10^{-3}$  до  $10^4$  Бк/л для водних проб, від  $10^{-2}$  до  $10^5$  Бк/кг для проб ґрунту та об'єктів навколишнього середовища з похибкою не більше 30 %.



Рисунок 8.1 – Радіометр «УМФ-2000»

**Радіометр вибіркового бета-гамма РИ-БГ.** Радіометр вибіркового бета-гамма РИ-БГ призначений для визначення активності бета- й гамма-активних радіонуклідів Ra-226, Cs-137, K-40, Th-232, Sr-90 в разі одночасного або окремого знаходження в пробах. Для роботи проби концентрують методом спалювання до одержання золи.

#### **Активаційний метод**

*Активаційний аналіз* ґрунтується на опроміненні нерадіоактивних елементів нейтронами, протонами та іншими

високоенергетичними часточками внаслідок чого вони набувають радіоактивності.

Під час опромінення нейтронами, протонами та іншими частинками високої енергії багато нерадіоактивних елементів стають радіоактивними. Активаційний метод ґрунтується на вимірюванні цієї радіоактивності. Вимірювання проводять приладами (рис. 8.2) для реєстрації радіоактивних випромінювань речовин.

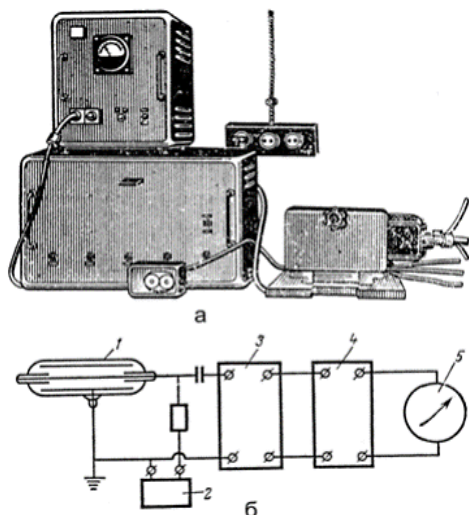


Рисунок 8.2 – Установа для вимірювання радіоактивних випромінювань: а – зовнішній вигляд установки; б – схема установки; 1 – газовий лічильник; 2 – високовольтний випрямляч; 3 – підсилювач; 4 – перерахунковий прилад; 5 – електромеханічний лічильник

Основними перевагами методу є його висока чутливість (із його допомогою може бути визначено за сприятливих умов до  $10^{-13}$ – $10^{-15}$  г речовини), можливість у низці прикладів проведення визначення без руйнування зразка, висока вибірковість, можливість одночасного визначення декількох елементів в одній наважці зразка, відсутність поправки контрольного дослід.



На практиці використовують відносний метод аналізу, коли за однакових умов опромінюють досліджуваний зразок та еталон із відомим вмістом визначуваного елемента. Часто зразок після опромінення розчиняють, здійснюють концентрування методами осадження, співосадження, екстракції, хроматографії та визначають активність продуктів розділення.

*Метод ізотопного розбавлення* полягає у введенні ізотопу елемента, що визначається, в аналізований розчин, що набуває активності, потім цей елемент переводять в осад (екстрагують, хроматографують) і визначають активність розчину після його видалення. За різницею визначають активність осаду (екстракту, елюату) та обчислюють вміст компонента в зразку.

### **Рентгеноспектральний аналіз**

Рентгеноспектральний аналіз ґрунтується на послабленні інтенсивності рентгенівського випромінювання під час проходження крізь пробу. У рентгенофлуоресцентному аналізі на пробу діє первинне рентгенівське випромінювання, під впливом якого виникає вторинне рентгенівське випромінювання проби, характер якого залежить від якісного та кількісного аналізованого складу речовини.

Так само, як і в емісійній спектроскопії, якісний аналіз рентгеноспектральним методом проводять за допомогою визначення довжини хвилі ліній, що цікавлять, і їх подальшої ідентифікації. Довжину хвилі рентгенівської лінії в спектрі зазвичай визначають за допомогою відомих опорних ліній, що є своєрідними стандартами. Таким стандартом може бути або «основа» проби, як це часто робиться в емісійній спектроскопії, або відома речовина, спеціально уведена в аналізовану пробу. Нерідко для цього поряд зі спектром аналізованої проби фотографують спектр відомої стандартної речовини. Методика визначення довжини хвилі в цих умовах практично не відрізняється від тієї, що використовують в емісійній спектроскопії.

Розшифровка рентгенівських спектрів також принципово не відрізняється від відповідної методики емісійної

спектроскопії. Істотно полегшується ця робота завдяки наявності докладних таблиць ліній рентгенівського спектра. Хоча рентгенівські спектри набагато простіше від емісійних, що помітно спрощує завдання ідентифікації ліній, усе ж такі визначення їх відповідності тому або іншому елементу залишається дуже не простим. Здебільшого ускладнення викликають спектри різних порядків, що призводить до накладення ліній. Для надійності визначення знаходять довжину хвилі та оцінюють інтенсивність не однієї, а декількох спектральних ліній. Цілком зрозуміло, що серед них повинна знаходитися найбільш інтенсивна лінія аналізованого елемента (звичайно це  $K_{\alpha}$ - або  $L_{\alpha}$ - лінія). Чутливість рентгеноспектрального аналізу (межа виявлення) становить у середньому 0,05–0,1 %, для деяких елементів (Ni, Cu та ін.) він знижується до 5·10 %, для інших (наприклад, рідкоземельних елементів) підвищується до 0,1–0,2%.

Рентгеноспектральний метод має ряд істотних переваг перед іншими методами аналізу. Рентгенівські спектри малочутливі до хімічного оточення елемента й практично не залежать від того, у вигляді якої сполуки знаходиться аналізований елемент у пробі. Рентгеноспектральним методом легко виявляються галогени, сульфур та інші елементи, аналіз яких методом емісійної спектроскопії не проводять. Великою перевагою рентгенофлуорисцентного методу є можливість аналізу зразка без його руйнування, що особливо цінно під час аналізу унікальних виробів.

Для проведення кількісного аналізу може бути використане як первинне рентгенівське випромінювання, так і вторинне (флуоресцентне). Під час використання первинного випромінювання порошкоподібну пробу зазвичай втирають в рифлену поверхню анода. Якщо аналізують металеву пробу, анодом служить аналізований зразок.

Рентгеноспектральний аналіз за вторинним (флуоресцентним) випромінюванням має істотні переваги порівняно з аналізом за первинним рентгенівським випромінюванням. Аналіз за флуоресцентним випромінюванням

має вищу чутливість, оскільки при цьому відсутній фон безперервного рентгенівського спектра. Важливе значення має також спрощення експериментальної методики, оскільки аналізований зразок знаходиться поза вакуумною системою рентгенівської трубки. Правда, інтенсивність вторинних спектрів менша, ніж первинних, і тому, наприклад, фотографічна реєстрація тут не застосовується. Проте достатньо висока чутливість лічильників рентгенівських квантів забезпечує швидке й точне вимірювання інтенсивності ліній.

Кількісні визначення ґрунтуються на пропорційності між інтенсивністю лінії характеристичного випромінювання й концентрацією елемента в пробі. На абсолютну інтенсивність ліній впливають умови збудження та інші чинники, а також хімічний склад проби, що доводиться враховувати серією спеціальних вимірювань і теоретичними розрахунками. Залежність інтенсивності ліній рентгенівського спектра від концентрації елемента має складніший характер, ніж концентраційна залежність інтенсивності ліній в емісійній спектроскопії.

У методах внутрішнього стандарту порівнюється інтенсивність ліній елемента, що визначають, із лінією стандартного, спеціально введеного в пробу елемента в точно відомій кількості. Порівнювані лінії повинні мати близькі потенціали збудження, тобто близькі довжини хвиль і не дуже сильно розрізнятися за інтенсивністю. Зручним стандартним елементом є сусідній елемент періодичної системи. Відносна інтенсивність ліній значно менше залежить від складу проби, умов одержання, реєстрації спектрів та інших чинників, ніж їх абсолютна інтенсивність. Відношення інтенсивностей ліній елемента, що визначають, і елемента-стандарту передбачається пропорційним їх концентрації [12]

$$\frac{I_x}{I_{cm}} = k \frac{c_x}{c_{cm}}, \quad (8.1)$$

де  $I_x$ ,  $I_{cm}$  – інтенсивності ліній елементів, що визначають та

стандартного;  $c_x, c_{ст}$  – їх концентрації.

Зважаючи на неможливість точного обліку всіх чинників коефіцієнт визначають емпірично за інтенсивністю ліній стандартних зразків. Рівняння (8.1) є також основою градуувального графіка.

В аналізі за методом зовнішнього стандарту інтенсивність лінії елемента, що визначають, порівнюють з інтенсивністю цієї лінії в спектрах стандартних зразків із відомим вмістом. Відношення інтенсивності ліній приймають рівним відношенню концентрацій елемента. Точні результати виходять за умови, коли склад аналізованої проби та стандартних зразків за основними компонентами достатньо близький, оскільки інтенсивність ліній залежить від загального складу проби, особливо від наявності так званих елементів, що заважають.

Успішно застосовують метод добавок, наприклад, під час аналізу лантанодів.

Розроблені також методи аналізу на поглинанні рентгенівського випромінювання. В основі визначення лежить метод градуувального графіка.

Рентгеноспектральні методи аналізу мають різноманітні області застосування. У геології, гірській справі, металургії й гідрометалургії цим методом визначають склад мінералів, руди та продуктів їх перероблення – шлаків, концентратів тощо, установлюють склад легованих сталей і сплавів, у хімічних галузях промисловості (електрохімії, нафтохімії і та ін.) аналізують початкову сировину й готову продукцію, у ядерній техніці контролюють зміни в складі сповільнювачів, теплоносіїв тощо. Широко використовують рентгеноспектральні методи для аналізу кераміки, скла, пластмас, абразивів, каталізаторів та інших матеріалів складного хімічного складу. Вельми ефективним виявилось застосування рентгеноспектрального флуоресцентного аналізу для контролю за забрудненням навколишнього середовища (визначення вмісту різних елементів в аерозолях, ґрунтах, воді, рослинних і тваринних тканинах тощо). Наприклад, в аерозолях визначають до 40 елементів від натрію до плюмбуму. Зокрема рентгеноспектральний аналіз

показав, що джерелом забруднення атмосфери кальцієм служить цементна промисловість, плумбумом і бромом – вихлопні гази автомобілів тощо.

Широке застосування знайшов рентгеноспектральний метод визначення товщини покриттів – тонкого шару, нанесеного на основний матеріал, як, наприклад, цинку на оцинкованому залізі, шару феропорошку на магнітофонній стрічці та ін. Метод ґрунтується на використанні градувальних графіків, що показують залежність інтенсивності спектральної лінії від товщини покриття. Градувальний графік будують за стандартами з відомою товщиною шару.

Дуже ефективним виявилось застосування рентгенівського флуоресцентного методу в аналізі космічних об'єктів. За допомогою спектрометричної апаратури РИМА (рентгенівський ізотопний флуоресцентний метод аналізу), установлені на «Луноход-1», було визначено вміст основних породоутворювальних елементів безпосередньо на поверхні Місяця. Для збудження флуоресцентного випромінювання застосовували радіоактивні джерела, що характеризуються високою стабільністю й що не потребують електричної енергії. Як детектор використовували пропорційні лічильники. Електричний імпульс лічильника перетворювали й по радіо передавали на Землю.

Широко відомі й вельми важливі застосування рентгенівського випромінювання в багатьох інших областях науки та техніки (визначення структури кристалів, рентгенівська дефектоскопія виробів, діагностика захворювань тощо).

Методами рентгеноспектрального аналізу визначають склад різних сплавів, руди, мінералів, цементу, пластмас і багатьох інших виробів, установлюють характер забруднень навколишнього середовища, аналізують космічні об'єкти та ін. Його використовують для визначення великого вмісту (десятки відсотків) і невеликих домішок ( $10^{-2}$  –  $10^{-3}$  %).

Межа виявлення рентгеноспектральними методами загалом обмежується величинами порядку  $10^{-2}$  –  $10^{-3}$  %. Поєднання з хімічними методами оброблення дозволяє його

значно знизити. Середня квадратична похибка методів становить приблизно 2–5 %, за сприятливих умов вона знижується до  $\pm 0,5$  %. Рентгеноспектральний аналіз легко автоматизується.

#### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Надайте характеристику радіометричним методам аналізу.
2. Які галузі використання радіометричних методів?
3. Надайте характеристику активаційним методам аналізу.
4. У чому полягає суть методу ізотопного розбавлення?
5. Надайте характеристику рентгеноспектральним методам аналізу.
6. Які галузі застосування методу?
7. Вкажіть чутливість методу.
8. Яка похибка методу?

## ТЕМА 9

### ЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ АНАЛІЗ. МІКРОСКОПІЯ

#### Люмінесцентний аналіз

Люмінесцентний аналіз ґрунтується на здатності речовин випромінювати світло під дією різних збудників: ультрафіолетового випромінювання або видимого світла (фотолюмінесценція), розламування (тріболюмінесценція), енергії хімічної реакції (хемілюмінесценція), що дуже поширена в живій природі: світяться окремі види молюсків, ракоподібних, глибоководних риб, черв'як унаслідок взаємодії кисню з люциферином; ця реакція каталізується ферментом люциферазою, а явище називають біоломінесценцією.

Деякі мінерали, наприклад флюорит  $\text{CaF}_2$ , світяться під час дії на них ультрафіолетового випромінювання, що використовують для безконтактного пошуку корисних копалин, зокрема нафти, виявлення плям нафти й нафтопродуктів на поверхні ґрунту чи водної гладі Світового океану.

Згідно визначенню С. І. Вавілова люмінесценцією називають світіння, що надмірно над температурним і володіє тривалістю не менше ніж  $10^{-10}$  с, що перевищує період світлових коливань. Від випромінювання нагрітих тіл вона відрізняється своєю нерівноважністю: люмінесценція практично не використовує теплову енергію випромінювальної системи, тому її часто називають холодним світлом. Це визначення відрізняє люмінесценцію також від усіх інших видів нерівноважного світіння – розсіяння та віддзеркалення світла, комбінаційного розсіяння, випромінювання Вавілова – Черенкова тощо.

Люмінесценція виникає в результаті електронного переходу під час повернення частинок зі збудженого стану в нормальний. Отже, молекула перетворює поглинену енергію на власне випромінювання. Цим люмінесценція також відрізняється від процесів невласного випромінювання – розсіяння та віддзеркалення світла. Люмінесцентні речовини можуть знаходитися в будь-якому агрегатному стані [12].

У збуджений стан частинки люмінесцентної речовини можуть переходити під дією світла й тоді люмінесценцію називають фотолюмінесценцією (флуоресценцією або фосфоресценцією), під дією рентгенівського випромінювання – рентгенолюмінесценцією, у результаті хімічної реакції – хемілюмінесценцією тощо.

Під час переходу з основного коливального підрівня збудженого синглетного стану на будь-який коливальний підрівень основного електронного стану відбувається випромінювання кванта світла. Цей процес називають флуоресценцією.

Оскільки залежно від частоти випромінювання частинка переходить в енергетично різні збуджені стани, можна було б чекати зв'язку спектра флуоресценції зі спектром збудження джерела. Однак у дійсності ця залежність звичайно не спостерігається. Незалежність спектра флуоресценції від довжини хвилі падаючого світла здебільшого пов'язана з тим, що збуджені молекули в результаті коливальної релаксації встигають розтратити коливальну енергію за час, значно менший, ніж час життя збудженого стану, і перейти на основний коливальний рівень збудженого електронного стану. Перехід такої системи в незбуджений стан характеризується випусканням одних і тих самих квантів світла, тобто спостерігається один і той самий спектр флуоресценції. Водночас у деяких випадках це розширює можливості люмінесцентного аналізу, даючи можливість селективного збудження певних сполук.

Інтенсивність люмінесценції  $I_l$  пропорційна кількості випромінюваних квантів  $N_n$

$$I_l = \chi \cdot N_n = \chi \cdot B_{\kappa\sigma} \cdot N_n, \quad (9.1)$$

де  $\chi$  – коефіцієнт пропорційності,  $B_{\kappa\sigma}$  – вихід люмінесценції,  $N_n$  – кількість поглинених квантів.

Кількість поглинених квантів  $N_n$  пропорційна інтенсивності поглиненого світла



$$N_n = \chi'(I_0 - I), \quad (9.2)$$

де  $I_0$  – інтенсивність падаючого світла;  $I$  – інтенсивність світла, що пройшло через розчин;  $\chi'$  – коефіцієнт пропорційності.

Лінійна залежність інтенсивності люмінесценції від концентрації додержуватиметься за умови постійності таких чинників, як квантовий вихід, інтенсивність збудження світла тощо. Також істотною є умова низької концентрації люмінесціуючої речовини.

Верхня межа концентрації розчину в люмінесцентному аналізі зазвичай не перевищує  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  моль/л.

Дуже чутливі люмінесцентні якісні реакції, коли додавання деяких органічних реагентів до розчину неорганічних речовин викликає яскраву люмінесценцію. Наприклад, інтенсивну люмінесценцію викликає додавання саліцилової кислоти до розчину солі цинку, що може бути використане для його якісного відкриття. Для виявлення літію та алюмінію люмінесцентним методом запропонований 8-оксихінолін, для відкриття берилію, цирконію та інших елементів використовують морин та ін. Якісний люмінесцентний аналіз ґрунтується на здатності досліджуваної речовини у відповідних умовах люмінесціувати або рідше гасити люмінесценцію. Виникнення або зникнення люмінесценції зазвичай спостерігається візуально.

Перевагою люмінесцентних реакцій є їх виключно низька межа виявлення. Наприклад, яскраво-зелена люмінесценція сполуки літію з 8-оксихіноліном виникає при вмісті 0,5 мкг  $\text{Li}$  в 5 мл, купрум відкривають за яскравою синьою люмінесценцією його сполуки з саліцилалазином за концентрації 0,25 мкг в 5 мл тощо. Низькою межею виявлення й селективністю володіють і так звані реакції одержання кристалофосфатів (наприклад, реакції утворення перлів бури та фосфатів).

Велике значення має люмінесцентний аналіз у біології та медицині для діагностики захворювань раку, малярії та ін., контролю за якістю лікарських препаратів, аналізу біологічно

активних речовин – вітамінів, антибіотиків тощо.

У сільському господарстві та харчовій промисловості люмінесцентний аналіз використовують для визначення життєздатності насіння, аналізу харчових продуктів. Наприклад, життєздатне насіння дає жовту люмінесценцію, а нежиттєздатне – коричневу. За кольором люмінесценції можна встановити сорт муки: чим більше в ній висівок, тим інтенсивніше свічення. Люмінесценція дозволяє легко виявити початкову стадію загнивання різних овочів і фруктів.

У практиці кількісного люмінесцентного аналізу зазвичай застосовують метод градуувального графіка. До теперішнього часу розроблені методи кількісного люмінесцентного визначення майже всіх елементів за умови вмісту в середньому  $10^{-5}$  %.

Великий інтерес викликало застосування люмінесцентних індикаторів у титриметричних методах. Люмінесцентні індикатори (а-нафтиламін, акридін та ін.) змінюють колір або інтенсивність люмінесценції залежно від властивостей учасників реакції, рН розчину або присутності окиснювача. Використовуючи як люмінесцентний індикатор, наприклад, морин, можна з похибкою 5–10 % титриметрично визначати алюміній, галій, цирконій та інші елементи за вмісту 1–10 мкг. Купрум можна титрувати флуорексоном за наявності ніколу, кобальту, феруму, мангану та деяких інших елементів у розчинах, що містять 0,01–0,1 мкг Cu/мл. Застосування люмінесцентних індикаторів дозволило вирішити ряд складних аналітичних завдань, пов'язаних зокрема з аналізом каламутних і забарвлених середовищ (фруктові соки, вина та інші напої).

Істотно збільшується інтенсивність, люмінесценції під час заморожування розчинів. Це явище використовують для кількісного визначення п्लомбуму, вісмуту й сурми у вигляді галогенідних комплексів. Наприклад, під час охолодження до  $-196$  °C розчин, що містить п्लомбум у концентрованій HCl, дає фіолетову люмінесценцію. Люмінесценція спостерігається також у разі заморожування органічних речовин і комплексів металів з органічними лігандами.

У практиці люмінесцентних методів значне місце займає аналіз виявлення. За люмінесценцію фосфорів та інших речовин виявляють інфрачервоне, ультрафіолетове, рентгенівське та  $\gamma$ -випромінювання, реєструють потоки протонів, нейтронів, електронів,  $\alpha$ -частинок. Відомі люмінесцентні способи діагностики різних захворювань. В оптико-механічній промисловості люмінесцентний аналіз виявлення використовують для маркування різних сортів скла, у гумовій промисловості для контролю за складом шихти, у паперовій – для встановлення якості целюлози, в алмазодобувній промисловості за характерним свіченням відбирають алмази і тощо.

Методи люмінесцентного аналізу успішно використовують в аналізі лантаноїдів, сполук урану та ряду інших елементів. Люмінесцентною здатністю володіють багато органічних сполук: бензол, нафталін та їх численні похідні, біологічно активні речовини (вітаміни, антибіотики, гормони), багато пігментів. Завдяки низькій межі виявлення й простоті вживаної апаратури люмінесцентний аналіз успішно розвивається та є одним із перспективних методів.

Найважливішою особливістю люмінесцентного методу аналізу є його вживаність до визначення мікродомішок. Похибка методу становить 5–7 %. Застосовність люмінесцентного аналізу дуже широка. Він може бути використаний для визначення майже будь-якого елемента, багато органічних, біологічно активних та інших речовин.

Сортовий аналіз використовують для визначення якості зерна (свіже та зерно, що псується, світяться по-різному в УФ-променях), різних видів палива, виявлення забруднень, сурогатів, підробок [20].

Тривалий час у більшості екологічних, технологічних, біохімічних лабораторій домінували фотометричні методи. Однак зниження ГДК і необхідність визначення забруднювальних і токсичних речовин у надзвичайно малих концентраціях зумовили широке впровадження люмінесценції, яка має високу селективність, дає можливість працювати з

малими об'ємами, що зумовлює її переваги перед фотометричними методами.

Люмінесцентним методом аналізують природні й стічні води, повітря, ґрунт, продукти, визначають нафтопродукти – до 0,005 мг/л, феноли – 0,0005, кадмій – 0,0005, купрум – 0,05, у питній воді – плумбум до концентрацій 0,005 мг/л, бензпірен – 0,00002 мг/л (ГДК цього забруднювача в повітрі населених пунктів – 0,0000001 мг/м<sup>3</sup>).

У хемілюмінесцентному аналізі використовують суміш: люмінол + пероксид гідрогену (при рН > 8,5), люцигенін + пероксид гідрогену (рН > 9 – виникає блакитна люмінесценція); силосен + окисник (рН < 5,0, рожева люмінесценція); каталізують ці реакції метали Cr(III), Mo(VI), Hf(IV), Mn(II) та ін. Інтенсивність люмінесценції прямо пропорційна концентрації каталізатора (швидкості хімічної реакції), тому хемілюмінесценцію застосовують у кінетичних методах аналізу. Метод дає можливість визначати метали в надзвичайно малих кількостях (до 10<sup>-8</sup> %).

Кількісний хемілюмінесцентний аналіз ґрунтується на вимірюванні інтенсивності або кількості виділеного в хімічній реакції світла фотографічним методом та за допомогою хемілюмінесцентних фотометрів. Хемілюмінесцентним методом визначають наявність мастил, каучуку, вітамінів, бітумів. Це один із найчутливіших методів, який дає можливість виявити 10–10<sup>-4</sup> мкг/мл речовини. Чутливість (найменша кількість речовини, яку можна виявити певним методом) інструментальних (фізичних та фізико-хімічних методів аналізу) наведено в таблиці 9.1.

Таблиця 9.1 – Чутливість інструментальних методів аналізу

Метод	Межа виявлення, г	Метод	Межа виявлення, г
Фотометрія	$1 \cdot 10^{-6}$	Флуориметрія	$1 \cdot 10^{-10}$
Полярографія	$1 \cdot 10^{-8}$	Газова хроматографія	$1 \cdot 10^{-11}$
Атомно-абсорбційний спектральний аналіз	$1 \cdot 10^{-10}$	Кінетичний аналіз	$1 \cdot 10^{-11}$
Емісійний спектральний аналіз	$1 \cdot 10^{-10}$	Мас-спектрометрія	$1 \cdot 10^{-12}$
Кулонометрія	$1 \cdot 10^{-10}$	Радіоізотопний аналіз	$1 \cdot 10^{-15}$

### Мікроскопія

Принцип роботи світлового мікроскопа. Відомо, що можливості людського ока обмежені природою. Чутливі рецептори зорового нерва в сітківці мають порівняно невеликий діаметр (кілька мікронів) і якщо промені світла від двох точок, розміщених дуже близько одна від одної, потрапляють на один і той самий рецептор, то зображення цих об'єктів зливається й око не розрізняє їх як дві точки. Здорове людське око на відстані 25 см від об'єкта формує зображення двох точок останнього роздільно, якщо вони знаходяться на відстані не менше ніж 0,1 мм. Найменша відстань між двома точками, зображення яких око формує окремо, називають розподільною відстанню. Чим менша вона для певного пристрою, тим більша його розподільна здатність (сі). Для того, щоб збільшити розподільну здатність ока, люди здавна почали застосовувати збільшувальні скельця (лінзи). Це були порівняно прості мікроскопи. Сучасні мікроскопи влаштовані принципово однаково й фактично є моделлю поліпшеного мікроскопа. Вони складаються з механічної та оптичної частин.

*Механічна частина* мікроскопа МБР-1 (рис. 9.1) складається з основи штативу 1, коробки з мікромеханізмом 2, макрометричного 3 та мікрометричного 4 гвинтів, тубусовміщувача 5, моно- чи бінокулярної насадки 6, револьвера для об'єктивів 8, кронштейна конденсора 12. Для

переміщення тубуса мікроскоп з обох боків споряджений макрометричним 3 та мікрометричним 4 гвинтами відповідно для грубого та тонкого фокусування. На правій рукоятці мікрогвинта закріплений барабан зі шкалою, розділеною на 50 частин. Ціна однієї поділки шкали барабана становить 0,002 мм, один повний оберт барабана відповідає переміщенню тубуса на 0,1 мм. Загальна величина переміщення тубуса рукояткою макрометричного гвинта становить до 50 мм, а мікрометричним – 2,2–2,4 мм. Крайні положення тубуса визначається штрихами, нанесеними на коробці мікромеханізму. На рухомій частині нанесений один штрих, а на нерухомій частині – два, що відповідають двом крайнім положенням тубуса. Під час обертання макрометричного та мікрометричного гвинтів за годинниковою стрілкою (якщо дивитися на мікроскоп справа) тубус мікроскопа опускається, проти годинникової стрілки – піднімається. Предметний столик 10 центрують за допомогою спеціальних гвинтів, він забезпечує взаємно перпендикулярне переміщення об'єкта.

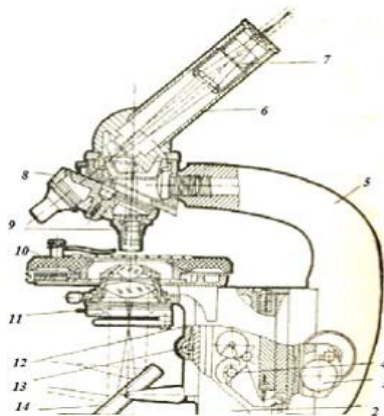


Рисунок 9.1 – Схема світлопольного мікроскопа МБР-1:  
 1 – штатив, 2 – коробка з мікромеханізмом, 3 – макрометричний гвинт, 4 – мікрометричний гвинт, 5 – тубусовміщувач, 6 – моночи бінокулярна насадка, 7 – окуляр, 8 – револьвер для об'єктивів, 9 – об'єктиви, 10 – предметний столик, 11, 13, 14 – освітлювальний пристрій, 12 – кронштейн конденсора

*Оптична система мікроскопа.* Складається з окуляра 7, об'єктивів 9 та освітлювального пристрою (11, 13, 14), що призначені для освітлення об'єкта, який розглядають. Головною частиною мікроскопа є об'єктиви, від яких залежать такі основні його якості, як розподільна здатність, власне збільшення та чіткість зображення.

Розподільна здатність об'єктива. У 1873 р. німецький вчений Ернст Аббе опублікував основні ідеї формування зображення в мікроскопі, згідно з якими світло, що проходить через мікроскопічний об'єкт, та світло, що відбивається від об'єкта, зазнають дифракції (обгортання світловими хвилями зустрічних перешкод), яка виражена тим сильніше, чим тонші деталі мікроскопічного об'єкта. Установивши зв'язок між дифракцією на об'єкті та апертурним кутом мікроскопа – половина отвірного кута, що утворюється крайніми променями світла, які ще можуть потрапити до фронтальної лінзи об'єктива, Аббе вивів формулу розподільної здатності мікроскопа

$$d = \lambda / (2n \sin \alpha), \quad (9.3)$$

де  $d$  – найменша відстань між деталями об'єкта, що сприймаються роздільно (розподільна здатність);  $\lambda$  – довжина хвилі світла.

Для виведення  $n \cdot \sin \alpha$  Е. Аббе ввів поняття «числова апертура», у якому  $n$  означає показник переломлення оптичного середовища, що знаходиться в просторі між досліджуваним об'єктом та фронтальною лінзою об'єктива, а  $\alpha$  – апертурний кут об'єктива мікроскопа, який у межах дорівнює  $90^\circ$ ,  $\sin 90^\circ = 1$ . Так була встановлена пропорційна залежність між межею розподілення та довжиною хвилі, а також обернено пропорційна залежність між цією межею та числовою апертурою.

Так Е. Аббе довів, що немає сенсу безмежно підвищувати збільшення світлового мікроскопа. Він підкреслив особливе значення числової апертури для ефективності світлового

мікроскопа й те, що розподільну здатність можна підвищити в результаті використання випромінювання з меншою довжиною хвиль. Простий розрахунок із застосуванням формули Е. Аббе свідчить про те, що під час освітлення об'єкта світлом із довжиною хвилі 550 нм, до якого найбільш чутливе око, розподільна здатність мікроскопа для сухої системи (між досліджуваним об'єктом та фронтальною лінзою знаходиться повітря,  $n = 1$ ), дорівнює

$$d_{\text{сух}} = \lambda / (2n \sin \alpha) = 550 / 2 \cdot 1 \cdot 1 \approx 300 \text{ нм}$$

Під час мікроскопії за допомогою сухої системи світлові промені, проходячи через неоднакові за оптичною щільністю середовища (оптична щільність скла дорівнює 1,52; повітря – 1,0), відхиляються й на межі цих середовищ розсіюються, не потрапляючи повністю в об'єктив. У результаті поле зору мікроскопа освітлюється недостатньо, що зменшує числову апертуру та знижує розподільну здатність об'єктива. Її можна збільшити, використовуючи більш сильні джерела освітлення, умістивши між конденсором та предметним столиком, а також між досліджуваним об'єктом та фронтальною лінзою об'єктива прозору речовину, що має показник заломлення світла, близький до такого для скла. Із такою метою використовують оптично прозорі імерсійні рідини: кедрове масло ( $n = 1,52$ ), гліцерин ( $n = 1,4$ ), воду ( $n = 1,3$ ) та ін. Якщо краплю кедрового масла нанести між конденсором і предметним склом та між об'єктом, що знаходиться на предметному склі, і об'єктивом, тоді конденсор – кедрове масло – предметне скло – кедрове масло – фронтальна лінза об'єктива будуть становити єдину систему, що не відхиляє світловий промінь, яку називають імерсійною. Розподільна здатність для імерсійної системи дорівнює

$$d_{\text{ім}} = \lambda / (2n \sin \alpha) = 550 / 2 \cdot 1,5 \cdot 1 \approx 200 \text{ нм}$$

Знаючи  $d$  мікроскопа, можна розрахувати його корисне



збільшення ( $K_3$ ), тобто таке збільшення, за якого в зображенні з'являються нові деталі, що до того не проглядалися. Максимальні розміри зображення, які може сприймати око людини – 0,25 мм, а розподільна здатність технічно найбільш досконалого оптичного мікроскопа – 0,002 мм. Ураховуючи те, що  $W_k$  мікроскопа – це відношення лінійних розмірів зображення до лінійних розмірів об'єкта

$$W_k = 0,25 \text{ мм} / 0,002 \text{ мм} = 1250 \text{ разів} (1250X)$$

Якщо виготовити мікроскоп зі значним збільшенням, що технічно легко реалізувати, то він не розподілить більше деталей, ніж мікроскоп зі збільшенням 1250X.

Власне збільшення об'єктива знаходиться в оберненій залежності від фокусної відстані фронтальної лінзи (табл. 9.2). Сильні об'єктиви мають фокусну відстань 1,5–2,0, середні 5–12, слабкі 18–25 мм. Біологічні мікроскопи здебільшого оснащені трьома змішаними об'єктивами зі збільшенням 8X, 20X, 40X і 90X. Перші три називають «сухими», оскільки під час їх використання поміж об'єктом та об'єктивом знаходиться повітря, п якого дорівнює 1,0. Об'єктиви зі збільшенням 90X називають імерсійними (лат. immersion – занурювати), оскільки під час роботи їх обов'язково занурюють в імерсійну рідину, що знаходиться між об'єктивом та об'єктом.

Таблиця 9.2 – Деякі оптичні параметри об'єктивів світлопольного мікроскопа

Власне збільшення об'єктива	Числова апертура	Фокусна відстань*, мм	Робоча відстань, мм	Діаметр поля зору
8	0,20	18,2	8,53	2,20
20	0,54	8	1,40	1,00
40	0,65	4,3	0,60	0,50
90	1,32	2	0,10	0,05

\*Відстань від передньої поверхні фронтальної лінзи до поверхні зразка.

Чіткість зображення досліджуваного об'єкта залежить від міри усунення в об'єктивах явищ хроматичної та сферичної аберацій. У сучасних мікроскопах аберації усувають за допомогою корекційних лінз. За мірою усунення оптичних дефектів об'єктиви поділяють на ахромати, апохромати та планахромати. В ахроматах за допомогою приблизно 6 корекційних лінз частково усунена хроматична аберація. В апохроматах, що складаються з 10 чи 12 корекційних лінз сферична й хроматична аберації усунені майже повністю. Об'єктиви, що повністю усувають кривизну поля зору, називають планахроматами. Їх використовують під час мікрофотографування. На корпусі об'єктива гравіюють його основні характеристики: власне збільшення та числову апертуру. Крім цих позначок, на корпусі об'єктивів апохроматів наносять «апохр», на імерсійних – «ОІ» (об'єктив імерсійний) чи «ВІ» (водна імерсія).

Окуляри мікроскопа, характеристика яких наведена в таблиці 9.3, призначені для розгляду зображення об'єкта, збільшеного за допомогою об'єктива.

Таблиця 9.3 – Характеристика деяких окулярів і їх збільшення разом з об'єктивами

Назва окуляру	Збільшення	Фокусна відстань, мм	Лінійне поле зору, мм	Загальне збільшення з об'єктивами, разів		
				8X	40X	90X
Гюйгенса 7X	7	36	18	56	280	630
Гюйгенса 10X	10	25	14	80	400	900
Гюйгенса 15X	15	17	8	120	600	1 350

Окуляри збільшують зображення в 5, 7, 10, 15 і 20 разів, про що свідчить цифра, вигравіювана на оправі окуляра. Окуляри, що складаються з двох плоско-опуклих лінз (збиральної та зорової), називають простими (окуляри Гюйгенса чи Рамсдена). Окуляри, що містять окрім збиральної та зорової, кілька корекційних лінз, називають компенсаційними.

На оправі компенсаційних окулярів разом із позначенням збільшення пишеться «К». Прості окуляри застосовують під час

роботи з об'єктивними-ахроматами, компенсаційні – з апохроматами. В окулярі може бути вмонтована спеціальна указка, за допомогою якої можна звернути увагу дослідника на будь-який об'єкт чи його частину, що знаходяться в полі зору. Для цього переміщують предметний столик так, щоб досліджуваний об'єкт був на кінці указки.

Дзеркало закріплене в такий спосіб, що може повертатися у двох взаємно перпендикулярних площинах. Воно призначене для вловлювання променів світла та їх спрямування на об'єкт чи в конденсор мікроскопа. Одна з відбивальних поверхонь дзеркала плоска (інтенсивність падаючого світла дорівнює інтенсивності світла відбитого), друга – увігнута (концентрує відбите світло). Проводячи мікроскопічні дослідження без конденсора при яскравому денному освітленні, використовують плоску, а при штучному – увігнуту сторону дзеркала. У мікроскопах із конденсором використовують лише плоске дзеркало, бо конденсор сам фокусує промені на об'єкті.

Ірисова діафрагма знаходиться перед нижньою лінзою конденсора. За її допомогою регулюють величину світлового пучка, що надходить у конденсор. Конденсор є системою з двох плоско-опуклих лінз, умонтованих у конічну металеву оправу. Він фокусує промені світла на об'єкті, розміщеному на предметному скельці, що є важливим для одержання його чіткого зображення. Конденсор знаходиться під предметним столиком і може переміщуватися вгору та вниз за допомогою кремальєри. Плоский бік верхньої лінзи конденсора може бути піднятим угору до упору так, що між верхньою лінзою та предметним скельцем залишається щілина завширшки близько 0,1 мм. Конденсор характеризується апертурою, яка визначається кутом променів, що входять у нього, і для мікроскопа МБР-1 у сухій системі дорівнює 0,95, в імерсійній – 1,2. Числова апертура конденсора повинна відповідати числовій апертурі об'єктива. Унаслідок того, що під час роботи із сухими системами числова апертура конденсора більша від числової апертури об'єктива, щоб усунути частину розсіяного світла, потрібно дещо прикрити ірисову діафрагму. Під час піднімання

та опускання конденсора змінюється ступінь освітлення об'єктива. Чим нижче положення конденсора, тим менша освітленість препарату й навпаки. Під час роботи з об'єктивом 90X конденсор установлюють у крайньому верхньому положенні.

Під час зберігання та роботи зі світлопольним мікроскопом потрібно дотримуватися таких правил:

- мікроскоп зберігати закритим (під чохлам чи в ящику);
- переносити мікроскоп можна лише тримаючи його за тубусотримач. До того ж, тримати його необхідно перед собою, не опускаючи вниз, бо з тубуса можуть випасти окуляри;
- перед початком роботи потрібно перевірити стан оптики та в разі потреби, протерти її (лише зовні) пензликом чи м'якою тканиною;
- розбирати окуляри та об'єктиви категорично заборонено;
- після роботи з імерсійною системою фронтальну лінзу об'єктива ретельно очищують від масла м'якою тканиною, змоченою в бензині, після чого витирають насухо.
- не дозволено зберігати чи працювати з мікроскопами в присутності кислот чи водної пари;
- механічні частини, що зазнають тертя, двічі–тричі на рік протирають ксилолом чи бензином і змазують маслом;
- кожен студент повинен користуватися під час практики лише одним мікроскопом.

У мікробіології, крім світлопольної, застосовують також інші види мікроскопії: темнопольну, фазово-контрастну, люмінесцентну, електронну та електронну сканувальну.

*Мікроскопія в темному полі.* Призначена для дослідження дуже малих та слабконтрастних живих об'єктів. За цим методом використовують спеціальний конденсор темного поля (10–13), центр якого затемнений, тому центральний пучок світлових променів не потрапляє в об'єktiv і поле зору мікроскопа стає темним. Об'єкт освітлюється лише променями, що потрапляють на нього під кутом. Розсіюючись на об'єкті, частина променів змінює напрям і потрапляє в об'єktiv. Об'єкт стає видимим як точка, що світиться на темному фоні. Метод

темного поля дозволяє одержати уявлення про зовнішню форму мікроорганізмів та їх рух.

*Фазово-контрастна мікроскопія.* Призначена для вивчення живих незабарвлених об'єктів. Метод фазового контрасту ґрунтується на тому, що фазова швидкість світла обернено пропорційна показнику заломлення. Фаза променя, який проходить через об'єкт із цим показником заломлення, ніж у навколишньому середовищі, буде запізнюватись порівняно з фазою того променя, що проходить лише через середовище. Око не здатне сприймати фазові зміни світла. Тому прозорі, неконтрастні об'єкти під час звичайного мікроскопічного дослідження залишаються невидимими. У фазово-контрастному мікроскопі спеціальний конденсор і спеціально влаштований об'єктив регулюють зміни фази світлових хвиль і перетворюють різницю фаз на різницю інтенсивності світла, завдяки чому деталі будови об'єкта стають доступними для ока. Система кілець у конденсорі та об'єктиві відділяє ті промені, що дифрагували (відхилилися) на об'єкті від тих, які не дифрагували. Після того як промені, які дифрагували, проходять через фазову пластинку об'єктива, що вносить додатковий зсув за фазою, вони рекомбінуються з променями, які не дифрагували. Саме в такий спосіб удається різко збільшити контраст клітин чи внутрішньоклітинних структур.

*Люмінесцентна (ультрафіолетова, флуоресцентна) мікроскопія.* Метод ґрунтується на тому, що деякі структури клітини, опромінені світловими променями синьо-фіолетової ділянки спектра, починають світитися, випускаючи промені з другою (звичайно більшою) довжиною хвилі. Це явище називають фотолюмінесценцією. Деякі хімічні сполуки (флуорохромати) також поглинають ультрафіолетові промені й частини поглиненої енергії випускається у вигляді світла з великою довжиною хвиль, що належать до видимої частини спектра. Якщо такими речовинами обробити клітини мікроорганізмів чи окремі їх структури, а потім опромінити їх ультрафіолетом, то вони будуть світитися на темному фоні поля зору. Це явище називають флуоресценцією, а метод, в основу

якого воно покладене, – флуоресцентною мікроскопією. Особливістю конструкції мікроскопа, що працює в ультрафіолетових променях, є наявність в ньому ртутно-кварцового джерела світла, системи кварцових лінз – конденсора, об’єктива і окуляра, а також системи світлофільтрів – синьо-фіолетового та жовтого. До основних позитивних якостей люмінесцентної мікроскопії варто віднести: більшу розподільну здатність, ніж у світлопольного, темнопольного та фазово-контрастного мікроскопів; чіткість зображення; високу специфічність; можливість застосування методу для живих і фіксованих клітин та проведення кількісних досліджень.

*Електронна мікроскопія.* В електронному мікроскопі замість світлових променів використовується пучок електронів, що мають хвильові властивості. Якщо довжина видимого світла, використовувана у світловому мікроскопі, дорівнює в середньому 550 нм, то пучки електронів високої енергії (100 кВт) відповідає довжина хвилі, що дорівнює приблизно 0,04 нм, тобто близько 10 тис. разів менша, ніж у видимого світла. Відповідно розподільна здатність і корисне збільшення електронного мікроскопа на кілька порядків вище, ніж у світлового. Пучок електронів рухається в безповітряному просторі від джерела електронів (розжарена вольфрамова нитка) у напрямку до флуоресцентного екрану й спричиняє його рівномірне світіння. Якщо на шляху електронів помістити будь-який об’єкт, то залежно від його щільності електрони будуть більше чи менше затримуватись і відповідні місця на екрані виявляться більш чи менш затемненими. Цей простий принцип роботи сучасного електронного мікроскопа доповнює принцип відхилення електронних променів у магнітному полі подібно до того, як світлові промені відхиляються збільшувальними скляними лінзами.

*Сканувальна електронна мікроскопія.* Сканувальний електронний мікроскоп є пристроєм, що працює за зовсім іншим принципом, ніж звичайний електронний мікроскоп, у якому падаючий пучок електронів покриває та просвічує одночасно весь зразок. У сканувальному електронному мікроскопі пучок

електронів стискається в маленьку пляму, яка оббігає поверхню зразка, покритого товстим шаром золота чи іншого важкого металу. Сканувальним пучком електронів із поверхні зразка вибиваються вторинні електрони чи розсіюються падаючі, що потім реєструють за допомогою телевізійних систем. Оскільки кутове співвідношення між числом електронів, що опускаються, і кутом між поверхнею та падаючим пучком дуже близьке, але не ідентичне тому, яке існує для світла, що відбивається від поверхні об'єкта, то зображення, одержане під час реєстрації електронів, дає картини досліджуваних поверхонь клітин. Розподільна здатність мікроскопа такого типу визначається товщиною світлового пучка (електронного зонда), який вдається сформувати діаметром до декількох ангстрем.

*Методи дослідження мікроорганізмів у світлопольному мікроскопі.* Мікроскопічні дослідження мікроорганізмів проводять у живому чи фіксованому забарвленому стані. Мікроскопію мікробних клітин у живому стані застосовують переважно для вивчення їх розмірів, форми, структури, рухливості, характеру розмноження, впливу на клітину й хімічних подразників. Для цього найчастіше готують препарати «розчавлена крапля» і «висяча крапля». Мікроорганізми в цих препаратах можна піддавати прижиттєвому забарвленню. Унаслідок того, що більшість барвників, які використовують у мікробіології, токсичні, для прижиттєвого забарвлення мікроорганізмів їх використовують у дуже малих концентраціях – від 0,001 до 0,0001 %. У препараті «висяча крапля» мікроорганізми можна спостерігати впродовж тривалого часу – тиждень чи більше.

Фіксований забарвлений препарат мікроорганізмів готують у кілька етапів: приготування мазка, висушування його, фіксація та забарвлення. Мазки готують на чистих знежирених скельцях (предметних) із мікробних суспензій чи культур, вирощених на щільних поживних середовищах. Якщо необхідно вивчити природне розміщення мікроорганізмів у колоніях, вирощених на поверхні щільного поживного середовища, то готують препарат-відбиток. Висушують мазки чи препарати-відбитки за кімнатної

температури, бо висока температура порушує форму мікробних клітин. На наступному етапі мазок фіксують. При цьому клітини щільно прикріплюються до поверхні скла, підвищується їх близькість до барвників і, нарешті, клітини гинуть, що важливо у разі роботи з патогенними мікроорганізмами. Найпростіший та найпоширеніший спосіб фіксації – фіксація жаром – придатний для спостереження за морфологією мікробних клітин, але не вивчення їх будови, бо під дією високих температур структура клітин істотно змінюється. Крім жару, фіксацію можна проводити хімічними речовинами (рідинами та парами). Для цього використовують 96 % етиловий спирт (час фіксації 5–10 хв), суміш Никифорова, що складається з абсолютного етилового спирту та ефіру у співвідношенні 1:1 (5–10 хв), безводний метиловий спирт (3–5 хв), ацетон (5 хв) та ін.

Фіксований препарат забарвлюють. Більшість барвників, що застосовують у мікробіологічній практиці, є сполуками, найчастіше похідними бензолу та його гомологів, які одержують або методом хімічного синтезу, або з кам'яновугільної смоли. Вони можуть бути основними, кислими й нейтральними. У лабораторних умовах можна швидко визначити, який характер (кислий чи основний) має водний розчин того чи іншого барвника. Для цього на фільтрувальний папір наносять краплю досліджуваного барвника. Унаслідок того, що фільтрувальний папір заряджений негативно, то при основних властивостях барвника вода розтікається у вигляді безбарвної зони навколо фіксованої плями барвника, при кислих – барвник та вода розтікаються однаково. Основні барвники з'єднуються з речовинами в клітині, що мають кислі властивості, а кислі – речовинами з основними властивостями. У практиці мікробіологічних досліджень частіше використовують основні барвники. Це пояснюється тим, що більшість бактерій несе на поверхні клітини негативний електричний заряд і в їх цитоплазмі переважають речовини з кислими властивостями. З огляду на близькість клітинних речовин до основних, кислих чи нейтральних барвників, уведені відповідно поняття базофілія,



ацидофілія та нейтрофілія. Таке розподілення є відносним, бо більшість речовин є амфотерними сполуками й залежно від рН середовища можуть приймати кислі, нейтральні чи основні властивості.

У мікробіологічній практиці частіше застосовують такі барвники: червоні – фуксин основний і фуксин кислий, нейтральний червоний, конго червоний, еозин К, еритрозин, індулін спирторозчинний, нігрозин водорозчинний; сині – метиленовий блакитний, толуїдиновий блакитний; зелені – малахітовий зелений, діамантовий зелений, янус зелений; фіолетові – генціан фіолетовий, кристалічний фіолетовий, гематоксилин; коричневі – основний коричневий, хризоїдин; жовті – пікринова кислота, флуоресцеїн та ін. Використання різних барвників, їх концентрація та тривалість впливу на клітину зумовлені особливостями досліджуваних структур та властивостями барвників.

#### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Надайте характеристику люмінісцентним методам аналізу
2. У чому полягає суть хемолюмінісценції?
3. Надайте характеристику схемі мікроскопа МБР-1.
4. Які існують види мікроскопії?
5. Як за допомогою мікроскопа досліджують мікроорганізми?

## ТЕМА 10

### ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ

Хроматографічний аналіз – метод розподілення, якісного виявлення та кількісного визначення компонентів рідких і газоподібних сумішей, що ґрунтується на різному їх розподіленні між рухомою та нерухомою фазами. Важливе місце посідає хроматографія також і в кількісному аналізі. Для цього використовують декілька варіантів хроматографії – рідинну, газову, газорідинну, паперову, тонкошарову, йонообмінну та деякі інші.

Метод усе частіше використовують для аналізу стану довкілля. Саме завдяки йому вдалося швидко виявити стафілококове та мікозне ушкодження ліквідаторів аварії на ЧАЕС.

Методи хроматографічного аналізу поділяють за такими ознаками:

- за агрегатним станом системи, у якій здійснюється розподілення суміші на компоненти – газова, рідинна й газорідинна хроматографія;

- за механізмом розподілення – адсорбційна (рідинна, газова), розподільна, йонообмінна, осадова, окисно-відновна, адсорбційно-комплексуютьвальна хроматографія;

- за формою проведення процесу – колонкова, капілярна, площинна (на папері й тонкошарова).

**Високоєфективна рідинна хроматографія** найбільш уживаний метод аналізу складних органічних проб. В установках рідинної хроматографії (як і в газових) використовують різноманітні детектори: ультрафіолетовий, електрохімічний, детектор із діодною матрицею, флуориметричний. Застосування електрохімічного детектора дає можливість визначати сполуки за їх умісті  $10^{-12}$  г в 1 мл проби. Найбільшу чутливість під час визначення сполук із малими ГДК (біогенні аміни, поліароматичні вуглеводні, гормони, токсини) має флуориметричний детектор. До речі, хроматографічними

методами криміналістика виявляє в організмі алкалоїди, що спричинили отруєння.

**Газорідинна хроматографія.** Має високу чутливість і точність. Набула широкого застосування в аналізі сумішей летких речовин. Основним визначальним моментом тут є робоча температура колонки, за якої проводять процес хроматографії. Сучасні хроматографи дозволяють проводити аналіз за температури 250–400 °С, що значно розширює можливості методу та дозволяє аналізувати речовини, що випаровуються за високих температур.

Методом газорідинної хроматографії визначають склад стічних вод нафтопереробних та хіміко-фармацевтичних підприємств, заводів органічного синтезу.

У випадку газорідинної хроматографії використовується здатність речовин знаходитись у газоподібному стані в газовій фазі та в розчиненому стані в рідині. Нерухомою фазою служить рідина, нанесена на тверду фазу – носій, або стінки капілярної трубки, рухомий – газ, що проходить через шар адсорбенту або капілярні трубки. Робочу колонку в цьому методі поміщають у термостат і нагрівають до 200–400 °С. Проба речовини вноситься в потік газу, випаровується і разом із потоком газу рухається через колонку, де розділяється на індивідуальні речовини. Під час виходу з колонки спеціальні детектори реєструють присутність речовини й подають сигнал на самописець (рис. 10.1). За місцем розміщення сигналу, який на хроматограмі має вигляд піка, роблять висновок про наявність у суміші тієї чи іншої речовини. Величина площі піка дозволяє зробити висновок про кількість речовини. Цей метод має високу чутливість і вибірковість і знайшов широке застосування під час аналізу суміші летких органічних сполук [10].

**Газова хроматографія** характеризується високою розподільною здатністю, гнучкістю завдяки застосуванню різних детекторів. Найуживанішим є полум'яно-йонізаційний; для визначення галогеновуглеводнів застосовують детектор електронного захоплення; азото- та фосфоровмісні агрохімічні препарати виявляють за допомогою спеціального N/P-детектора.

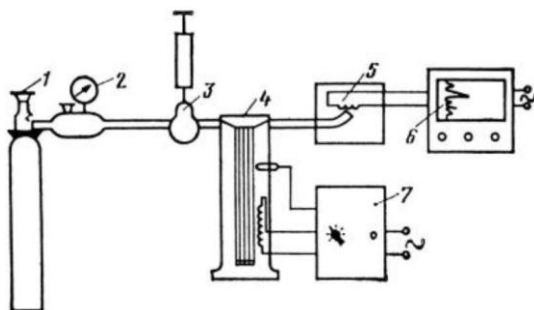


Рисунок 10.1 – Газорідинна хроматографія:

- 1 – джерело сталого потоку газу-носія; 2 – регулятор потоку газу; 3 – дозувальний пристрій для кількісного введення досліджуваної проби; 4 – термостатована хроматографічна колонка; 5 – детектор; 6 – реєструвальний прилад; 7 – блок нагрівання колонки

Кількісною характеристикою газової та рідинної адсорбційної хроматографії є висота або площа хроматографічного піка, пропорційні вмісту компонента в досліджуваній суміші.

Прикладом вищезазначеного може бути автоматична газова хроматографія, яку останнім часом широко застосовують на практиці. За допомогою такої хроматографії проводять аналіз складних газових сумішей.

Дія хроматографів ґрунтується на сорбційній здатності розділення проби газової суміші на окремі компоненти під час пропускання її разом із потоком допоміжного газу (газу-носія) через шар речовини-поглинача (сорбенту) й почергового вимірювання кожного компонента (електричним методом). Застосовують два види хроматографії: адсорбційна й розподільна. У першому прикладі розділення газової суміші ґрунтується на різниці адсорбційних властивостей її компонентів, його проводять у колонці, заповненій твердим адсорбентом (активованим вугіллям, силікагелем, алюмогелем). У другому прикладі розділення компонентів відбувається завдяки різній розчинності окремих газів у рідині (розчиннику), рівномірно нанесеній на інертне тверде тіло (носії), що

заповнює колонку. Розчинником зазвичай служить дибутилфталат, а носієм – силікагель. В обох випадках газом-носієм є азот або повітря. Адсорбційну хроматографію застосовують для розділення суміші низькокиплячих речовин ( $H_2$ ;  $CO$ ;  $CH_4$  і ін.), а розподільну – висококиплячих, таких як етилен, етан та інші.

Принципова схема хроматографа, що ґрунтується на адсорбції, показана на рисунку 10.2.

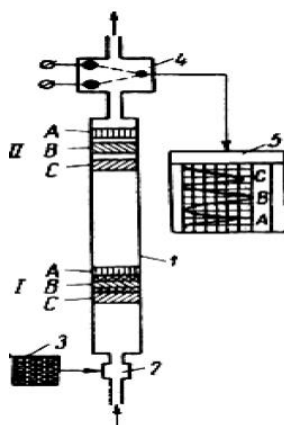


Рисунок 10.2 – Принципова схема хроматографа, дія якого ґрунтується на адсорбції: 1 – розподільна колонка; 2 – дозатор; 3 – проба суміші газів А, В, С; 4 – детектор; 5 – прилад-самописець

У розподільну колонку 1 із сорбентом безперервно пропускають газ-носії. У його потік дозатором 2 періодично вводиться проба досліджуваної газової суміші 3 із досліджуваними компонентами А, В, С, які мають різні сорбційні властивості. Чим більша атомна маса компонента, тим більший потенціал і час утримування на гранях кристала – сорбенту. На початковій ділянці колонки зони компонентів А, В, С перекриваються (стан I), але подальший рух колонкою їх розділяє чистими зонами газу-носія (стан II). Першим залишає колонку газ А, що має найменшу сорбційну здатність, а останнім – газ С, який має найбільшу сорбційну здатність.

Газовий потік із колонки надходить у приймач (детектор 4), що визначає якісно та кількісно склад газової суміші за допомогою електричних методів вимірювання. Прилад-самописець 5, що сполучений із приймачем, відмічає на хроматограмі вміст газів А, В, С горизонтально розміщеними піками відповідної довжини, основи яких лежать на нульовій лінії діаграми приладу.

Площа піка пропорційна концентрації компоненту. Якщо суму площ усіх піків приймати за 100 %, то концентрація компонентів може бути визначена за величиною площ окремих піків, віднесених до всієї площі. Під час пропускання газу-носія з постійною швидкістю проходить процес послідовного «змивання» окремих компонентів.

**Газовий хроматограф** (рис. 10.3) складається з таких основних частин:

- вузла регулювання й вимірювання швидкості потоку газу-носія та системи для його очищення;
- хроматографічної колонки з термостатом;
- дозатора (шприца), що застосовують для введення проби;
- детектора – приладу для виявлення та запису компонентів, що виходять із колонки.

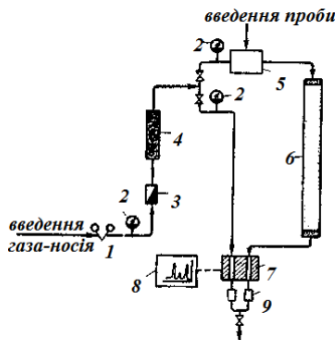


Рисунок 10.3 – Схема хроматографа:

- 1 – регулятор тиску; 2 – манометри; 3 – ротаметр;
- 4 – просувальна колонка; 5 – випарник;
- 6 – хроматографічна колонка; 7 – детектор;
- 8 – самописець; 9 – конденсаційні вловлювачі

Приклади газових хроматографів наведено на рисунку 10.4.



Рисунок 10.4 – Газові хроматографи:

а – двоканальний Agilent 7890, б – одноканальний Agilent 6850

*Хроматографічні колонки.* Хроматографічні колонки готують із металевих або скляних трубок відповідних розмірів і надають їм відповідної форми. Колонки бувають прямі, V-, W-подібні або спіральні.

Діаметр аналітичних трубок коливається в межах 3–8 мм. Довжина може досягати розмірів від 10 см до 20 м. Найчастіше використовують колонки довжиною до 2 м.

Капілярні колонки є спіралі зі скла, поліетилену, частіше, неіржавіючої сталі. Внутрішній діаметр колонки 0,1–1,0 мм, довжина 10–50 м. Для нанесення нерухомої фази на внутрішню поверхню капіляра рідину розчиняють у леткому неполярному органічному розчиннику та продавлюють розчин через капіляр. Потім розчинник випарюють, продуваючи колонку чистим сухим інертним газом. Товщина шару нерухомої фази становить зазвичай 3–5 мкм.

*Дозатори.* У газо-рідинній хроматографії величина проби коливається від 0,1 до 1 мкл, а в газо-адсорбційній – від 10 до 100 мл. Температура проби повинна бути вищою за температуру колонки й детектора на 50–100°C.

Дозатори можуть бути різних типів. Для введення проб

газу зазвичай застосовують систему, у якій відбирається відомий об'єм газу. Потім цю систему з'єднують із колонкою, і проба швидко вимивається в колонку. Часто для введення не лише рідини, а й газів застосовують мікробюретку й медичні шприци.

Під час застосування автоматичних хроматографів пробу рідини попередньо швидко випарюють і у вигляді газу вводять у колонку, тому перед колонкою існує випарник із попереднім підігрівом проби, у якому температура на 30–100°C вища за температуру колонки. Проби твердих речовин уводять у розплавленому стані або розчиненими в якому-небудь розчиннику.

*Детектори.* Наявність певних речовин у газі-носії визначається за допомогою детекторів, у основу яких покладені фізичні або хімічні методи. Детектор є одним із важливих вузлів хроматографічної установки.

Найбільш поширеним є детектор для визначення теплопровідності (катарометр).

*Реєструвальні прилади.* Для вимірювання та автоматичного записування сигналів детектора застосовують чутливі реєструвальні прилади. Найчастіше використовують мілівольтметри зі шкалою 0–5 або 0–10 мВ.

Для роботи зазвичай застосовують хроматограф універсальний УХ-2, УХ-1М; хроматограф лабораторний ХЛ-3, ХЛ-4, ХЛ-7, ГСТЛ-3, ЛХМ-7А (рис. 10.5); хроматограф промисловий ХТП-63, ХТ-63, ХГА-4; газовий хроматограф «Цвет» (рис. 10.6).

### **Установки для паперової хроматографії**

Кількісний склад визначають за площею одержаних на хроматограмі плям, що залежить від кількості речовини за фізичними та фізико-хімічними властивостями (інтенсивність забарвлення) зони плями на хроматограмі (денситометрія); екстрагують зону плями відповідним розчинником і в елюенті визначають речовину одним із методів. Методом тонкошарової хроматографії розділяють амінокислоти та барвники рослин,



визначають активність ґрунтової фауни за продукцією амінокислот.

Для паперової хроматографії застосовують спеціальне устаткування.

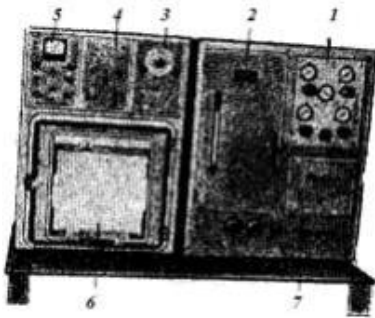


Рисунок 10.5 – Загальний вигляд хроматографа ЛХМ-7А:

- 1 – блок підготовки газів;
- 2 – термостат колонок; 3 – блок регулювання та програмування температури; 4 – блок управління силовими й вимірювальними ланцюгами;
- 5 – електросиловий блок; 6 – електронний потенціометр-самописець;
- 7 – термостат детекторів



Рисунок 10.6 – Хроматограф «Цвет-800»

Найпростіша установка є скляний циліндр, у якому поміщають кювету з розчинником, опустивши в неї один кінець смужки фільтрувального паперу. Найчастіше кювету, що містить розчинник, розташовують так, щоб верхній край паперової хроматограми знаходився в цій кюветі, тобто використовують низхідний потік розчинника.

За герметичні камери можуть бути використані також скляні акваріуми. Різні камери для одержання паперових хроматограм зображені на рисунку 10.7. Камерою для одержання колових хроматограм можуть служити ексикатор або чашка Петрі.

Тонкошарову хроматографію (рис. 10.8) проводять на скляних пластинках розміром 20 см x 20 см або 25 см x 25 см, на які наносять тонкий шар носія.

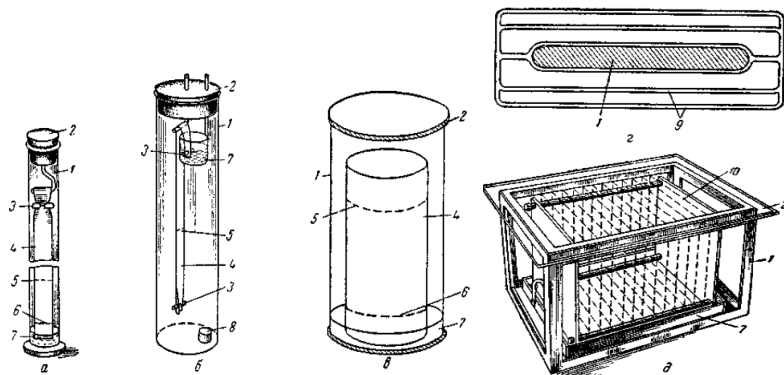


Рисунок 10.7 – Камери для одержання хроматограм на папері:  
 а – одномірної висхідної; б – низхідної на вузькій смужі паперу;  
 в – висхідної – на широкій смужі паперу; г – низхідної;  
 д – двомірної при одночасному аналізі серії окремих проб;  
 1 – скляний посуд або кювета; 2 – кришка; 3 – затиск для паперу;  
 4 – папір; 5 – фронт розчинника; 6 – початкова лінія;  
 7 – рухомий розчинник; 8 – бюкс із нерухомим розчинником;  
 9 – скляні перекладки; 10 – рамка для листів паперу

Камерою для хроматографування на закріпленому шарі носія може бути будь-який скляний посуд із плоским дном, що підходить за розміром. Пластинку підтримують у вертикальному положенні за допомогою підставки, зробленої зі скляної палички. Зверху камеру закривають пришліфованою пробкою або склом.



Рисунок 10.8 – Пластинка для тонкошарової хроматографії

Під час роботи з незакріпленим шаром носія розподілення проводять у скляних кристалізаторах (діаметр 23–25 см, висота 6–7 см) закритих пришліфованою кришкою. Пластинки встановлюють під кутом 15–20 °С.

В основі кількісної **йонообмінної хроматографії** лежить реакція обміну йонами між розчином та адсорбентом. Використовують йонообмінні смоли (йонообмінники) – катіоніти й аніоніти. Перед проведенням йонообмінної хроматографії йонообмінники переводять у робочу форму. Катіоніти обробляють HCl і переводять в  $H^+$  – форму, здатну до обміну на катіони, а аніоніти обробляють NaOH, одержуючи OH-форму, здатну до обміну на аніони. Для цього катіоніти настоюють при помішуванні з 3 % HCl упродовж 12 годин, потім промивають водою. Аніоніти заливають на 12 годин 3 % HCl, промивають водою, обробляють 2–4 години 2 % розчином NaOH і знову промивають водою. Приготовленим у такий спосіб сорбентом заповнюють колонку для хроматографії. На дно колонки поміщають ватний тампон або скляну пористу пластинку (рис. 10.9). Колонку заповнюють дистильованою водою, потім змивають із колби сорбент, слідкуючи, щоб між частинками сорбенту не залишились бульбашки повітря. Коли шар сорбенту досягає висоти 8–10 см, заповнення припиняють і зверху на нього поміщають ватний тампон. Сорбент промивають у колонці водою до нейтральної реакції води, що витікає та починають хроматографію. Попередньо визначають обмінну ємність йонообмінної смоли, що характеризує кількість

речовини, здатної до адсорбції одиницею маси (1 г) смоли. Для визначення обмінної ємності через колонку, що містить певну кількість йонообмінника, пропускають розчин будь-якої солі (NaCl, CaCl<sub>2</sub> тощо), відтитровують виділені кислотою або лугом і за кількістю розраховують обмінну ємність.

Хроматографування проводять на колонці, пропускаючи через колонку 5–10 см<sup>3</sup> (точно) аналізованого розчину, зі швидкістю витікання рідини 20–25 крапель за хвилину. Рідину, що витікає, збирають у колбу. Колонку промивають водою до нейтральної реакції, збираючи промивні води в ту саму колбу. Одержаний розчин піддають титруванню кислотою чи лугом. Кількість титранту, витраченого на титрування, еквівалентна кількості речовини. Наприклад, під час аналізу NaCl способом йонообмінної хроматографії в колонку між катіонітом і NaCl протікає реакція

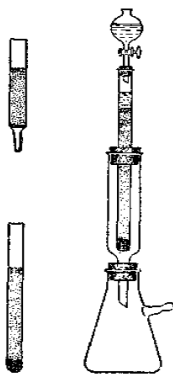
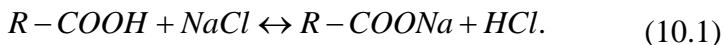


Рисунок 10.9 – Хроматографічні колонки, що застосовують в адсорбційно-рідинній хроматографії

Під час реакції кількісно виділяється HCl, яку можна визначати титруванням NaOH. Після проведення аналізу йонообмінник регенерують, пропускаючи через катіоніт 3 % HCl, через аніоніт – 2 % NaOH. При цьому відбувається відновлення H<sup>+</sup> і OH<sup>-</sup> – форм йонообмінників. Сорбенти

промивають водою та повторно використовують для аналізу.

Йонообмінну хроматографію використовують для розділення елементів із подібними хімічними властивостями. Так, елюванням розчином HCl із концентрацією 1 моль/л можна розділити катіони натрію та калію. Йонообмінна хроматографія дає можливість після попереднього розділення й послідовного вилучення компонентів суміші з колонки визначити їх уміст фотометричним, титриметричним чи іншим способом.

Цим методом визначають загальну твердість води, уміст катіонів важких металів у воді, ґрунті, донних мулах.

### **Хроматографічні колонки, що застосовують в адсорбційно-рідинній хроматографії**

Розподілення речовин методом адсорбційно-рідинної хроматографії проводять на хроматографічній колонці, яка є скляною трубкою діаметром 5–20 мм і висотою 10–100 см. На рисунку 10.10 показані хроматографічні адсорбційні колонки. Колонку заповнюють адсорбентом, який може бути у вигляді порошку або суспензії порошку в будь-якій рідині.



а  
б  
Рисунок 10.10 – Рідинні хроматографи:  
а – Agilent 1200, б – Agilent 1290 Infinity

Для прискорення фільтрації під час проведення хроматографічного розподілення застосовують надлишковий

тиск.

**Молекулярно-ситова хроматографія** дає можливість розділяти речовини на основі різних розмірів їх молекул. Так можна розділити, наприклад, мономерні й полімерні гідроксокомплекси алюмінію, які мають різну токсичність і механізм дії на гідробіонтів у разі їх надлишкової кількості в природних водах.

#### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. У чому полягає суть хроматографічних методів аналізу?
2. Поясніть будову та принцип роботи газового й рідинного хроматографа.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища : підручник / Г. І. Гринь, В. І. Мохонько, О. В. Суворін та ін. – Сєверодонецьк : вид-во СНУ ім. В. Даля, 2019. – 420 с.
2. Сєгеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А. С. Сєгеда. – Київ : ЦУЛ, 2002. – 524 с.
3. Болотов В. В. Аналітична хімія : навч. посіб / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник та ін.; за заг. ред. В. В. Болотова. – Харків : Оригінал, 2004. – 479 с.
4. Сєгеда А. С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз / А. С. Сєгеда. – Київ : Фітосоціоцентр, 2006. – 544 с.
5. Більченко М. М. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз : навч. посібник / М. М. Більченко – Суми : Університетська книга, 2013. – 142 с.
6. Луцевич Д. Д. Аналітична хімія : підручник / Д. Д. Луцевич, А. С. Мороз, О. В. Грибальська. – 2-ге вид., перероб. і доп. – Київ : Медицина, 2009. – 416 с.
7. Шляніна А. В. Практикум з аналітичної хімії : навч. посібник / А. В. Шляніна. – Київ : ВСВ «Медицина», 2010. – 144 с.
8. Грабовський В. А. Методи та засоби оцінки стану довкілля : навч. посібник / В. А. Грабовський, Ю. В. Караван, В. Б. Козловський – Львів : Вид. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2005. – 324 с.
9. Скоробагатий Я. П. Фізико-хімічні методи аналізу / Я. П. Скоробагатий. – Львів : Каменяр, 1993. – 164 с.
10. Біофізика. Фізичні методи аналізу та метрологія : підручник / за ред. Е. І. Личковського, В. О. Тиманюка. – Вінниця : Нова Книга, 2014. – 464 с.
11. Архіпова Т. Ф. Прикладне матеріалознавство : навчальний посібник / Т. Ф. Архіпова, А. Ю. Осадчук. – Вінниця : ВНТУ, 2013. – 60 с.
12. Мінаєва В. О. Хроматографічний аналіз : підручник / В. О. Мінаєва. – Черкаси : Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2013. – 284 с.

Електронне навчальне видання

**Козій Іван Сергійович,  
Пляцук Леонід Дмитрович**

## **Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища**

Конспект лекцій  
для студентів спеціальності  
*101 «Екологія»*  
всіх форм навчання

Відповідальний за випуск Л. Д. Пляцук  
Редактор О. Ф. Дубровіна  
Комп'ютерне верстання І. С. Козія

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 9,53. Обл.-вид. арк. 9,48.

Видавець і виготовлювач  
Сумський державний університет,  
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.