

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

Утверждаю:

Зав. Кафедрой РЭТЭМ д. т. н.

_____ В.И.Туев

«___» _____ 2012г

Физические методы контроля окружающей среды

Методические указания по лабораторным работам для студентов,

обучающихся по специальности 280101

«Безопасность жизнедеятельности в техносфере» (32 ч.)

Разработчик:

к.т.н. Апкарьян А.С.

Содержание

	Стр.
Введение	3
1 Правила выполнения лабораторных работ.....	4
2 Инструкция по технике безопасности	5
3 Лабораторная работа №1 Измерение мутности воды.....	6
4 Лабораторная работа №2 Определение концентрации кальция в воде методом спектрометрии . .	12
5 Лабораторная работа №3 Определение концентрации железа в воде методом спектрометрии...	40
6 Лабораторная работа №4 Определение концентрации диоксида углерода (CO ₂), пропана (C ₃ H ₈), сероводорода (H ₂ S) в атмосферном воздухе.....	70
7 Лабораторная работа №5 Определение концентрации кислорода (O ₂), диоксида метана (CH ₄), оксида углерода(CO) в атмосферном воздухе	94
8 Лабораторная работа №6 Определение концентрации диоксида азота (NO ₂), диоксида серы (SO ₂), дозрывоопасных концентраций суммы предельных углеводородов (C _n H _m) в атмосферном воздухе	117
9 Лабораторная работа №7 Определение концентрации марганца в воде методом спектрометрии.....	141
10 Лабораторная работа №8 Определение концентрации хлорид – ионов в воде методом спектрометрии.....	169

Введение

При выполнении лабораторных работ по курсу "Физические методы контроля окружающей среды" студенты знакомятся с основными измерительными приборами, применяемыми при контроле окружающей среды, методикой измерения физических параметров, получают практические навыки при выполнении расчетов и некоторые сведения о методах статистической обработки экспериментальных данных.

До начала лабораторного занятия студент обязан проработать соответствующий раздел настоящего руководства.

Необходимо найти ответы на контрольные вопросы и заранее заготовить бланк отчета по работе, содержащий:

- 1 Название работы;
- 2 Цель работы;
- 3 Вывод необходимых расчетных соотношений;
- 4 Схему лабораторной установки;
- 5 Краткое описание и последовательность выполнения работы;
- 6 Протокол наблюдения.

В лабораторию студент обязан являться, имея при себе:

- а) методические указания по лабораторному практикуму;
- б) отчет по лабораторной работе;
- в) калькулятор;
- г) конспект лекций.

При обработке результатов некоторых лабораторных работ использованы элементы статистического анализа и формализации экспериментальных данных.

1 Правила выполнения лабораторных работ в лаборатории «Физические методы контроля окружающей среды»

- 1 Каждая лабораторная работа выполняется бригадой в составе 3-4 студентов.
- 2 Прежде чем приступить к лабораторной работе, каждый студент должен изучить ее описание, подготовить бланк отчета и сдать преподавателю коллоквиум по теоретическим вопросам, относящийся к данной работе.
- 3 Студент, не имеющий бланк отчета или не сдавший коллоквиум, к проведению лабораторной работы не допускается. Он обязан отработать ее в указанное преподавателем время.
- 4 После окончания лабораторных занятий результаты измерений и расчетов каждый студент предъявляет преподавателю для визирования.
- 5 К началу следующего лабораторного занятия студент должен сдать законченный отчет по выполненной работе, без данного отчета он не допускается к дальнейшим лабораторным работам.
- 6 Отчет по работе выполняется на листах белой бумаги (формат А4) в соответствии с ГОСТ 2.105-95. На титульном листе указывается наименование работы, кто выполнил, кто проверил, указывается год выполнения работы. На листах отчета должны быть: цель работы, схема опытного устройства, таблицы результатов измерений и таблицы результатов расчетов, и расчеты. Особое внимание при проведении расчетов необходимо обращать на соблюдение единства систем единиц измерения. Все величины, участвующие в расчетах, выразить в единицах СИ. Графики строятся на бумаге формата А4 и прилагаются к отчету.

2 Инструкция по технике безопасности при работе в лаборатории «Физические методы контроля окружающей среды»

- 1 К практическим занятиям в лаборатории допускаются студенты, получившие инструктаж по технике безопасности с соответствующим оформлением его в журнале.
- 2 Студентам запрещается без разрешения преподавателя включать электрооборудование, открывать и закрывать задвижки и вентили трубопроводов, включать измерительные приборы и установки.
- 3 Перед началом работы необходимо ознакомиться с заданием, с правилами безопасности проведения работ, проверить исправность ограждений и предохранительных устройств.
- 4 При работе в лабораториях выполняется только та лабораторная работа, которая предусмотрена планом. Категорически воспрещается выполнять другие лабораторные работы.
- 5 Во время выполнения лабораторной работы ходить без дела по лаборатории запрещается, т.к. этим отвлекается внимание других студентов и остается без наблюдения лабораторная установка, что может повлечь за собой несчастный случай.
- 6 Оборудование лаборатории относится к разряду опасных в связи с возможностью поражения электрическим током, поэтому студенты обязаны строго соблюдать правила безопасности. В случае прекращения подачи электроэнергии необходимо отключить установку и оставаться у рабочего места.
- 7 Если произошел несчастный случай, то необходимо немедленно оказать первую помощь и сообщить об этом преподавателю.
- 8 Бережное отношение к приборам и оборудованию лаборатории создает условия вашей безопасности.
- 9 Запрещается в лабораторию приносить верхнюю одежду.
- 10 По окончании работы приведите в порядок рабочее место.

3 Лабораторная работа №1

Измерение мутности воды

Количество аудиторных часов – 4 часа

Количество часов на самостоятельную работу студент - 2 часа

Цель работы

- 1 Закрепление знаний по разделу «Контроль загрязнения водных объектов».
- 2 Ознакомление с микропроцессорным портативным турбидиметром HI 93703.
- 3 Проведение измерений мутности воды и растворов в нефелометрических единицах;
- 4 Освоить принцип работы микропроцессорным портативным турбидиметром HI 93703.

Описание экспериментальной установки

Микропроцессорный портативный турбидиметр HI 93703 предназначен для проведения измерений мутности растворов в нефелометрических единицах в широком диапазоне, как в лабораторных, так и полевых условиях. Рабочая длина волны в ИК области – 890 нм. Это позволяет анализировать сильноокрашенные растворы.

Измерение мутности проводится в формализованных единицах мутности (FTU), которые соотносятся с нефелометрическими (NTU) как 1:1.

Таблица 3.1- Технические характеристики турбидиметра HI 93703

Диапазон измерений	От 0,0 до 50 FTU От 50 до 1000 FTU
Точность	+ 5% от полной шкалы в диапазоне от 0 до 10 FTU + 10% от полной шкалы в диапазоне от 10 до 50 FTU + 5% от полной шкалы в диапазоне от 50 до 1000 FTU
Разрешение	0,01 FTU 1 FTU
Источник	Высокоинтенсивный инфракрасный фотодиод
Детектор	Керамическая фотоячейка
Автоотключение	Спустя 4 минуты
Питание	Батарея AA4 x 1,5В
Условия	0 – 50 °С, до 95% RH (конденсат недопустим)
Габариты, вес	220 x 82 x 66, 510 г.

Прибор состоит из:

- 1 Измерительной ячейки.
- 2 ЖК дисплея.

3 Кнопки включения/выключения.

4 Кнопки переключения в режим калибровки.

5 Кнопки для установки даты и времени последней калибровки и проведения измерений

6 Кнопка для отображения даты последней калибровки и ввода значений даты и времени калибровки.

Теоретические основы

Основной причиной загрязнения водоёмов, приводящей к ухудшению качества воды и нарушению нормальных условий жизнедеятельности гидробионтов, является сброс хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод. Особенно большой вред водоёмам наносят стоки тех отраслей промышленности, которые являются основными потребителями воды. К их числу принадлежат в первую очередь химическая, горнометаллургическая, нефте- и углеперерабатывающая и целлюлозно-бумажная отрасли. Характер и степень отрицательного воздействия различных сточных вод на водоёмы и водные организмы не одинаковы, поскольку состав и концентрация примесей в сточных водах изменяются в широких пределах. Загрязняющие примеси могут быть органическими и минеральными, растворимыми и нерастворимыми, ядовитыми и неядовитыми. Поступление их в водоём вызывает многообразные нежелательные последствия: засорение водоёма нерастворимыми веществами, ухудшение физико-химических свойств воды и кислородного режима, изменение pH, повышение содержания органических веществ и минерализации и наконец, отравление водных обитателей токсичными веществами.

Таким образом, под влиянием сточных вод может происходить коренное изменение и ухудшение всего гидрохимического режима водоёмов, а следовательно, и условий обитания в них водных организмов.

По составу загрязнителей и характеру их действия на водоёмы и водные организмы все сточные воды разделяются на следующие четыре группы:

- Содержащие неорганические примеси со специфическими токсическими свойствами;
- Содержащие неорганические примеси без специфических токсических свойств;
- Содержащие органические примеси без специфических токсических свойств;
- Содержащие органические примеси со специфическими токсическими свойствами.

К первой группе относятся сточные воды содовых, сернокислотных, азотнотуковых заводов, заводов черной металлургии, машиностроительных предприятий, рудообогатительных фабрик свинцовых цинковых, никелевых руд и др.

Основные загрязнители сточных вод этой группы — растворимые и нерастворимые неорганические вещества (соли, щёлочи, кислоты, мышьяк, медь, свинец и другие тяжёлые металлы, оксиды и гидроксиды металлов, сероводород, сернистые соединения), многие из которых обладают токсическими свойствами.

Под влиянием таких сточных вод изменяются цвет, прозрачность вкус и запах воды, на дне водоёмов появляется отложение нерастворимых осадков, что затрудняет развитие донной фауны.

Взвешенные вещества забивают и повреждают жабры рыб, вызывают у них жаберные заболевания. В ряде случаев происходит засоление водоёмов, изменение рН, жёсткости, щёлочности, минерализации, отравление водных организмов сероводородом, мышьяком и другими токсическими веществами. В результате в некоторых сильно загрязнённых водоёмах полностью исчезают рыбы и их кормовые объекты, обитающие в толще воды и в грунтах.

Сточные воды второй группы (без специфических токсических свойств) сбрасываются углеобогащательными фабриками, рудообогащательными фабриками кварцевых и марганцевых руд и др. Основными загрязнителями являются взвешенные минеральные вещества и мелкие частицы пустой породы. Влияние их на водоёмы и водные организмы аналогично сточным водам первой группы, но они менее вредны.

К третьей группе относятся сточные воды дрожжевых, пивоваренных, картофелекрахмальных, сахарных заводов и др. Основные загрязнители в них — нетоксичные органические вещества. Эти вещества поглощают растворённый в воде кислород и создают в водоёме кислородный дефицит. Кроме того, содержащиеся в сточных водах органические загрязнители под действием бактерий, грибов и простейших претерпевают в водоёме сложные биохимические превращения с выделением часто газообразных ядовитых продуктов распада (сероводорода, аммиака, метана и др.). Последние в результате жизнедеятельности других групп бактерий окисляются, на что дополнительно расходуется растворённый в воде кислород, в результате чего ещё более усугубляется возникший в воде кислородный дефицит.

Под влиянием таких сточных вод в водоёме повышается окисляемость и ВПК, изменяются рН, щёлочность, прозрачность, цветность, т.е. нарушается нормальный гидрохимический режим водоёма. Нерастворимые органические вещества сточных вод оседают на дно, постепенно разлагаются, поглощая растворённый в воде кислород и выделяя газообразные продукты распада. Это ещё более ухудшает санитарное состояние водоёма и порой приводит к гибели рыб и других водных организмов.

Поступление органических загрязнений в водоём часто способствует бурному развитию сине-зелёных водорослей, что приводит к так называемому «цветению» воды и обрастанию подводных предметов, т.е. к развитию на их поверхности некоторых бактерий, грибов, водорослей. В зависимости от

природы и количества развивающихся водорослей цветение воды может играть или положительную роль, ускоряя самоочищение воды, или отрицательную, ухудшая её свойства. Во время массового цветения вода становится мутной, зелёной, в ней появляются неприятные привкусы и запахи, и она делается непригодной для водоснабжения населения. При массовом отмирании водорослей образуются различные продукты их распада, поглощающие кислород из воды и токсические вещества. Всё это вызывает вторичное загрязнение водоёма.

Калибровка микропроцессорного портативного турбидиметра HI 93703

Перед тем как приступить к работе на портативном турбидиметре HI 93703 необходимо провести его калибровку.

При проведении калибровки проводят следующие процедуры:

- 1 Включить прибор и подождать пока на дисплее не появится «-----» .
- 2 Нажать клавишу CAL. На дисплее, появится и в течение 6 секунд, будет мигать «CRL», после чего прибор вернётся в нормальный режим работы.
- 3 Для входа в режим калибровки нажать клавишу CAL ещё раз, пока мигает надпись «CRL». В нижней части дисплея появится, и будет гореть на протяжении всей процедуры калибровки индикатор «CL».
- 4 В данный момент необходимо внести текущую дату. Она представлена на дисплее в формате ММ.ДД. Для выбора редактируемой части даты использовать клавишу DATE→ текущая редактируемая часть мигает. Для изменения значения даты использовать клавишу READ↑. Для подтверждения введённой даты нажать клавишу CAL ещё раз. На дисплее появится надпись «ZERO»
- 5 Наполнить кювету, соблюдая все необходимые процедуры указанные в разделе «Проведение опыта», раствором с нулевой мутностью и поместить её в измерительную ячейку. Для получения в дальнейшем более точных данных использовать одну и ту же кювету, как в процессе калибровки, так и при последующих измерениях. Нажать клавишу CAL. На дисплее появится мигающая надпись «5 IP». Примерно через 50 секунд процесс калибровки по этому раствору завершится и на дисплее появится «10.0» - прибор готов к калибровке по второй точке.
- 6 Повторить последний пункт со стандартным раствором HI 93703-10-10FTU. По окончании калибровки на дисплее появится «-----» , и прибор вернётся в нормальный режим работы.

Проведение опыта

- 1 Подготовить три раствора с различной степенью мутности: слабой, средней и высокой мутности)
- 2 Подсоединение питания.

Снять крышку на обратной стороне прибора (она прикручена двумя винтами) и вставить 4 элемента питания типа АА4 × 1,5В, соблюдая полярность.

3 Проведение измерений

Перед началом измерений необходимо убедиться в правильности подключения питания и в том, что прибор был ранее откалиброван.

Включить прибор нажав кнопку ON/OFF. После включения прибора и автотеста ЖК-дисплея на нём появится «-----». Это значит, что прибор готов к измерениям.

Ополоснуть кювету исследуемым раствором и наполнить её до уровня примерно 0,5 сантиметров от верхнего края. Подождать пока со стенок кюветы не исчезнут пузырьки воздуха. Тщательно протереть стенки кюветы для удаления подтёков, отпечатков пальцев, следов влаги, жиров и пыли. Кювету держать двумя пальцами за верхний край.

Надеть на кювету навинчивающую крышку. Кювету при этом держать за нижний край через салфетку. После чего кювету ещё раз тщательно протереть.

Вставить кювету в измерительную ячейку. Метка на крышке кюветы при этом должна совпадать с меткой на корпусе прибора.

Нажать клавишу READ ↑ и на дисплее появится мигающая надпись «5,P».

Спустя примерно 25 секунд на дисплее появится значение мутности в формализованных единицах (FTU).

Обработка результатов

При проведении измерений в области высоких мутностей (более чем 40FTU), рекомендуется делать разбавление образца для увеличения точности результатов. Разбавление следует проводить раствором НИ 93703-0 или прозрачной (лучше дистиллированной) водой. Разбавление осуществляется в мерной колбе на 100 мл. Объём аликвоты исследуемого образца воды (V_{oc} , мл) рассчитывается по формуле:

$$V_{oc} = 3000/T,$$

Где T – это показание мутности без разбавления (более чем 40FTU).

Например: Показания прибора для образца воды 200 FTU

$$3000/200 = 15 \text{ мл } (V_{oc})$$

Поместите рассчитанное количество образца в колбу на 100 мл и доведите до метки раствором НИ 93703-0 (или аналогом, см. выше).

Перемешайте раствор и повторите измерение (T_n). Реальное значение мутности (T_a) рассчитайте по формуле:

$$T_a = T_n \times 100 / V_{oc}$$

Например: Показания прибора после разбавления 27 FTU

$$T_a = 27 \times 100 / 15 = 180 \text{ FTU}$$

Отчет по работе

Отчет по работе должен включать следующие пункты:

- 1 Титульный лист.
- 2 Наименование и цель работы.
- 3 Методика проведения измерений.
- 4 Таблицу наблюдений.
- 5 Обработку результатов опыта.
- 6 Выводы

Контрольные вопросы

- 1 Цель лабораторной работы.
- 2 Какими показателями характеризуется качество воды?
- 3 Как организовать наблюдение за состоянием водных объектов?
- 4 Каковы пределы содержания растворённого кислорода в чистой воде?
- 5 Какие цели преследуются определением ВПК?
- 6 Охарактеризуйте основные источники загрязнителей воды.
- 7 Охарактеризуйте основные группы сточных вод.

Подписи исполнителей

Подписи руководителя

4 Лабораторная работа 2

Определение концентрации кальция в воде методом спектрометрии

Количество аудиторных часов – 4 часа.

Количество часов на самостоятельную работу студента - 2 часа.

Цель работы

- 1 Закрепление знаний по разделу «Контроль загрязнения водных объектов».
- 2 Проведение измерений концентрации железа в воде методом спектрофотометрии.
- 3 Освоить принцип работы спектрофотометра ПЭ-5400В.

Теоретические основы метода

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Спектроскопическими методами анализа называются методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. Различают методы атомной и молекулярной спектроскопии. Методы атомной спектроскопии основаны на явлениях поглощения (например, атомно-абсорбционный) и испускания (например, эмиссионная фотометрия пламени) света свободными атомами, а также их люминесценции (например, атомно-флуоресцентный). Методы оптической молекулярной спектроскопии в зависимости от характера взаимодействия излучения с исследуемым веществом и способу его измерения делят на: абсорбционную спектроскопию, нефелометрию, турбидиметрию, люминесцентный анализ.

- 1 Абсорбционная спектроскопия, т.е. анализ по поглощению излучения включает:
 - спектрофотометрический анализ — основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определённой длине волны λ , эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;
 - фотокolorиметрический анализ — основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнении её с интенсивностью окраски стандартного раствора с применением упрощённых способов монохроматизации (светофильтры).
- 2 Анализ, основанный на использовании рассеяния света взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении света в результате светорассеяния (турбидиметрия).
- 3 Молекулярный люминесцентный анализ (флуориметрический) основан на измерении интенсивности излучения, испускаемого в результате поглощения фотонов молекулами.

МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В абсорбционной спектроскопии используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой (традиционно называют спектрофотометрия) и ИК-областях спектра (ИК-спектрометрия). Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400...760 нм. Энергия фотонов в этих областях спектра достаточна для переходов электронов в молекуле с одного энергетического уровня на другой. Основной вклад в изменение энергии молекулы вносит электронный переход, но у молекулы чисто электронный переход не осуществим — он сопровождается изменением колебательной и вращательной энергий. Поэтому молекулярный спектр поглощения состоит из множества спектральных линий. Линии с близкой энергией сливаются в одну полосу поглощения. Возвращаясь в исходное состояние, молекула чаще теряет поглощённую энергию в виде теплоты, реже — в виде излучения. Поскольку возбуждаемых молекул по сравнению с их общим числом мало, выделившаяся теплота не влияет на состояние изучаемой системы.

Количественно поглощение системы излучения описывается законами Бугера—Ламберта—Бера.

Мерой светопоглощения служат величины, называемые пропусканием и оптической плотностью.

Пропускание:

$$T = I/I_0 \quad \text{или} \quad T = (I/I_0) \cdot 100 ,$$

где I - интенсивность прошедшего потока;

I_0 - интенсивность падающего потока.

Оптическая плотность:

$$A = \lg I_0/T = \lg I_0/I$$

Если раствор образца совсем не поглощает света, пропускание равно 100 %, а оптическая плотность - нулю. При полном поглощении света пропускание равно нулю, а оптическая плотность — бесконечности.

Исследования Бугера (1698 - 1758) и Ламберта (1728 - 1777) показали, что оптическая плотность прямо пропорциональна толщине кюветы. Зависимость оптической плотности раствора поглощающего вещества от его молярной концентрации установил Бер (1825 — 1863). Закон, объединяющий в себе обе эти зависимости, называется законом Бугера—Ламберта—Бера. Применительно к спектрофотометрии в УФ-видимой области спектра его записывают следующим образом:

$$A = \varepsilon_\lambda l c$$

где ε_λ - молярный коэффициент поглощения при данной длине волны;

l - толщина поглощающего слоя (кюветы);

c - концентрация поглощающего вещества.

На практике зависимость A от концентрации определяемого вещества при постоянной l и конкретных условиях аналитического определения изображают в виде градуировочного графика — прямой линии, проходящей через начало координат (рис. 4.1),

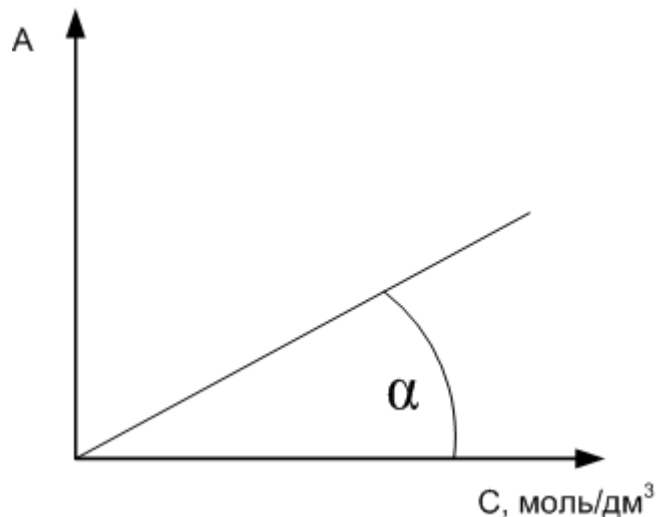


Рис. 4.1- Градуировочный график

При этом молярный коэффициент поглощения ε_λ , определяющий предел обнаружения метода, будет равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль/дм³. Если концентрация выражена в массовых единицах, тогда угловой коэффициент составит коэффициент поглощения K . Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод.

Можно рассчитывать ε_λ по результатам измерения оптической плотности раствора заданной концентрации по формуле

$$\varepsilon_\lambda = A_{min}/lc$$

Можно также использовать табличные данные.

Теоретическое значение молярного коэффициента поглощения составляет

$$\varepsilon_\lambda = n \cdot 10^5$$

Для наиболее интенсивно окрашенных соединений эта величина обычно составляет $\varepsilon_\lambda = n \cdot 10^4$. Тогда, пользуясь уравнением закона Бугера—Ламберта—Бера, можно определить нижнюю границу диапазона определяемых содержаний веществ c_{min} по формуле

$$c_{min} = A_{min}/l \varepsilon_\lambda$$

Полагая $l = 1$ см и $A_{min} = 0,005$, получим

$$c_{\min} = 0,005/10^4 \cdot I \text{ моль/дм}^3$$

Если необходимо еще более понизить предел обнаружения, можно увеличить толщину поглощаемого слоя или сконцентрировать вещество, например, экстракцией.

Стенки кюветы рассеивают некоторую долю падающего излучения и вместе с раствором обуславливают частичное поглощение. Для компенсации этого эффекта на практике для измерения l_0 используют идентичную кювету с чистым растворителем.

Наблюдаемые отклонения от закона Ламберта—Бера могут быть вызваны следующими причинами.

- Концентрация поглощающих частиц столь велика, что между ними происходят электростатические взаимодействия. В результате этого оптическая плотность перестаёт быть прямо пропорциональна концентрации. В разбавленных растворах электростатические взаимодействия пренебрежимо малы. Поэтому измерения стараются проводить в растворах с концентрацией определяемого вещества не выше 0,01 М.
- В результате побочных реакций частиц определяемого вещества между собой (ассоциация, диссоциация) или с растворителем могут получаться продукты с другими молярными коэффициентами поглощения.
- При использовании недостаточно монохроматичного света наблюдаются отклонение концентрационной зависимости оптической плотности от линейности. Этот эффект особенно выражен в случаях, когда молярный коэффициент поглощения сильно зависит от длины волны, т.е. на краях полосы поглощения. Поэтому обычно стараются работать в максимуме поглощения.
- Рассеянный свет также искажает измеренные значения оптической плотности.

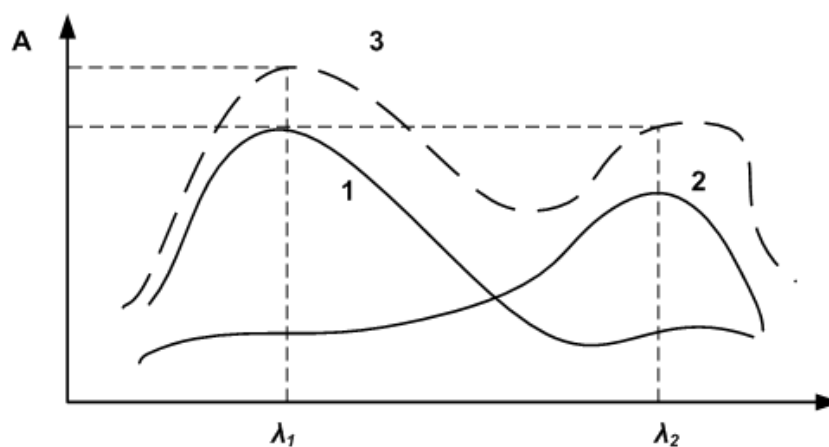
Закон аддитивности. Оптическая плотность — экстенсивное свойство вещества. Поэтому оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них. Это справедливо при условии подчинения каждого вещества закону Бугера—Ламберта—Бера и в отсутствие химических взаимодействий между ними. Итак, для смеси m веществ при одной и той же длине волны имеем

$$A = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 + \dots + \varepsilon_m l c_m$$

Спектры двух веществ и их суммарный спектр представлены на рис. 4.2. Принцип аддитивности (суммирования) оптических плотностей широко используют в аналитической химии.

Определение содержания вещества методом спектрофотометрии можно проводить как непосредственно, так и с использованием специальных фотометрических реагентов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различие в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора.



1 — спектр компонента А; 2 — спектр компонента Б; 3 — суммарный спектр

Рис. 4.2- Спектр поглощения двухкомпонентной смеси

Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо.

Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчива во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно — закону Бугера— Ламберта-Бера.

В неорганическом фотометрическом анализе наиболее часто используют реакции комплексообразования ионов определяемых элементов с неорганическими и, особенно, с органическими реагентами; реже — реакции окисления-восстановления, синтеза и других типов. В органическом фотометрическом анализе чаще применяют реакции синтеза окрашенных соединений, которыми могут быть азосоединения, полиметиновые и хинониновые красители, ациформы нитросоединений и др. Иногда используют собственную окраску веществ.

Основными параметрами, которые следует учитывать при выборе оптимальных условий фотометрических определений, являются длина волны, оптическая плотность, толщина светопоглощающего слоя и концентрация окрашенного вещества.

Условия и последовательность фотометрического определения вещества следующие:

1 Выбор фотометрической формы вещества, т.е. соединение, в которое переводят вещество для измерения оптической плотности, с учетом ϵ_{λ} и наличия других компонентов в анализируемом объекте.

2 Измерение спектра поглощения и выбор оптимальной длины волны, как

правило, это максимум поглощения. Однако если примесь при этой длине волны поглощает, то лучше выбирать другую область спектра.

3 Исследование влияния посторонних веществ на оптическую плотность.

4 Установление области концентраций подчинения закону Бугера—Ламберта—Бера. Для этого используют стандартные растворы определяемого вещества различных концентраций, проводят фотометрическую реакцию и одновременно готовят холостой раствор (не содержащий определяемое вещество). Подбирают кювету так, чтобы оптическая плотность раствора с наименьшей концентрацией была не менее 0,05...0,1, а с самой высокой не более 0,8... 1,0 и толщина поглощающего слоя $l < 5$ см. Наименьшая ошибка при значении $A = 0,434$; наибольшая — если $1,5 < A < 0,01$.

Измеряют оптическую плотность всех растворов. Если график зависимости $A = f(c)$ представляет собой прямую линию, то растворы подчиняются закону Бугера—Ламберта—Бера (полученную прямую используют в качестве градуировочного графика).

5 Проведение расчётов по определению концентрации вещества, находящегося в растворе. Существует несколько приёмов фотоэлектрических измерений: метод градуировочного графика; метод молярного коэффициента поглощения; метод добавок; метод дифференциальной фотометрии; метод спектрофотометрического титрования. Чаще всего применяется метод градуировочного графика.

6 Проверка результата анализа, оценка его воспроизводимости и выдача окончательного результата с метрологической оценкой.

На практике часто возникает задача определения двух или более компонентов, находящихся в одном растворе. При некоторых условиях возможно их одновременное определение без предварительного разделения. В простейшем случае вещества поглощают при разных длинах волн, и анализ смеси сводится к определению каждого компонента в отдельности. Если же спектры веществ перекрываются, то для анализа смеси используют один из методов, основанных на законе аддитивности оптических плотностей. Из них наиболее известен метод Фирордта, заключающийся в измерении оптической плотности смеси при нескольких длинах волн и составлении системы уравнений, включающих неизвестные концентрации компонентов смеси. Применение метода Фирордта требует подчинения растворов обоих компонентов основному закону светопоглощения и предварительного определения молярных коэффициентов поглощения при двух длинах волн.

В спектрофотометрии в отличие от фотометрии исследуют поглощение монохроматического света, т.е. излучения в узком интервале длин волн (± 1 — 2 нм). В связи с этим повышается точность определений и снижается предел обнаруживаемых концентраций. Поэтому спектрофотометрический метод особенно пригоден для определений малых количеств веществ. Другим преимуществом является возможность исследования бинарных и

многокомпонентных систем, включая ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра.

Аппаратура для измерения поглощения света. Прибор для измерения светопоглощения должен выполнять две основные задачи:

- 1 разложение полихроматического света и выделение нужного интервала длин волн;
- 2 измерение поглощения света веществом.

Каждый спектральный прибор включает: источник излучения, устройство для выделения нужного интервала длин волн (монохроматор или светофильтр), кюветное отделение, детектор, преобразователь сигнала, индикатор сигнала. Порядок расположения узлов может быть разным (рис. 4.3).

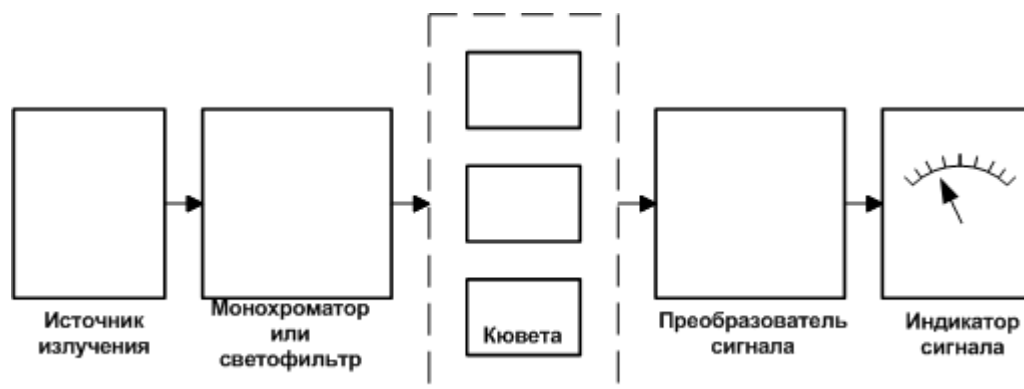


Рис. 4.3- Основные узлы абсорбционных приборов

Источники. В молекулярной абсорбционной спектроскопии в качестве источника в основном используют лампы накаливания, испускающие непрерывное излучение. В УФ-области применяют водородные, дейтериевые, ксеноновые лампы, излучающие свет с длинами волн не менее 350 нм. Это газоразрядные трубки, представляющие собой баллоны из кварца, заполненные газом под высоким давлением. В результате электроразряда молекулы газа возбуждаются и возвращаются в исходное состояние, испуская непрерывный спектр. В ближней УФ, видимой и ближней ИК-областях (350...3000 нм) применяют вольфрамовые лампы, штифты Нернста, галогено-вые лампы, нихромовые излучатели, глобаторы, лазеры.

Монохроматоры и светофильтры. В зависимости от способа монохроматизации различают два класса абсорбционных приборов: фотометры и спектрофотометры. В фотометрах используют светофильтры, в спектрофотометрах — призмы и дифракционные решетки.

Кюветы. В абсорбционной спектроскопии измеряют не абсолютные значения оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения, оптическая плотность которого принята за нуль. Кювету с исследуемым раствором называют рабочей, а с раствором сравнения — кюветой сравнения. Кюветы должны быть прозрачны в

области спектра, в которой ведётся измерение оптической плотности. Для работы в видимой области кюветы изготавливают из стекла, а в ультрафиолетовой — из кварца.

Детекторы. Для приёма сигнала в видимой и УФ-областях обычно применяют сурьмяно-цезиевый (180...650нм) и кислородно-цезиевый (600... 1100 нм) фотоэлементы, а также фотоумножители.

К этим основным узлам следует добавить оптическую систему, состоящую из линз, зеркал и призм. Они служат для создания параллельного пучка света, изменения его направления. Для уравнивания световых потоков служат диафрагмы, оптические клинья.

Фотоэлектроколориметры (ФЭК) имеют простую конструкцию и пригодны для измерения концентраций веществ в видимой и ближней УФ-области. Спектрофотометры имеют более сложную конструкцию, их применяют для получения спектров поглощения и для измерения концентраций веществ. Оптические детали изготавливают из кварца, что позволяет измерить светопоглощение в видимой и УФ-области.

В зависимости от способа измерения различают одно- и двухлучевые приборы, от способа регистрации — регистрирующие и нерегистрирующие.

В двухлучевых приборах излучение от источника разделяется на два потока. Один из них проходит через исследуемый раствор, другой — через раствор сравнения. Оба оптических пути должны быть идентичны; для этого прибор снабжён двумя идентичными наборами светофильтров, детекторов, зеркал и линз. В современных приборах стремятся заменить пару деталей (например, детекторов) одной. Для регистрации сигнала, как правило, используют компенсационную схему, основанную на уравнивании фототоков регулированием щели.

Двухлучевые спектрофотометры построены по тому же принципу, что и фотоэлектроколориметры, но схемы их более сложны. К ним относятся SPECORD 250, СПЕКОЛ 2000 и др.

В однолучевых приборах излучение от источника проходит только через кювету сравнения или кювету с исследуемым раствором поочередно (например, SPECORD 40, СФ-46).

Однолучевой спектрофотометр СФ-46 (рис.4.4) со встроенной микропроцессорной системой предназначен для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности жидкостей и твёрдых веществ в области 190...1100 нм. Диспергирующим элементом для сканирования излучения по длине волны служит дифракционная решётка. Источниками сплошного излучения, обеспечивающими работу прибора в широком диапазоне длин волн, служат дейтериевая лампа (область 186...350 нм) и лампа накаливания (320... 1100 нм). Приёмниками излучения (болотметрами) служат соответственно сурьмяно-цезиевый (в области 186...650 нм) и кислородно-цезиевый (в области 600... 1100 нм) фотоэлементы.

Кроме первичных оптических характеристик исследуемых веществ (коэффициента пропускания и оптической плотности), конструкция спектрофотометра СФ-46 позволяет определить концентрацию анализируемых веществ (с помощью микропроцессорной системы), а также скорость изменения оптической плотности, что важно для изучения кинетики химических реакций в растворах.

Типы приборов, используемых для фотометрических измерений приведены в табл.4.1.

Метод УФ-спектрофотометрии основан на определении веществ по собственному поглощению света. Многие органические соединения, растворённые в том или ином растворителе, характеризуются способностью поглощать УФ-лучи. Анализ проводят без предварительной обработки исследуемого раствора, он основан только на собственном поглощении определяемых веществ. При таких определениях достигается довольно высокая чувствительность (0,2...0,5 мкг/см³). В качестве растворителей используют воду, этилен, гексан, гептан, изооктан и др. Очень важно, чтобы растворитель не содержал примесей, поглощающих в той же области, что и исследуемые вещества. Измерения светопоглощения проводят главным образом в диапазоне 220...370 нм. При более низких значениях длин волн сильнее сказывается влияние посторонних веществ.

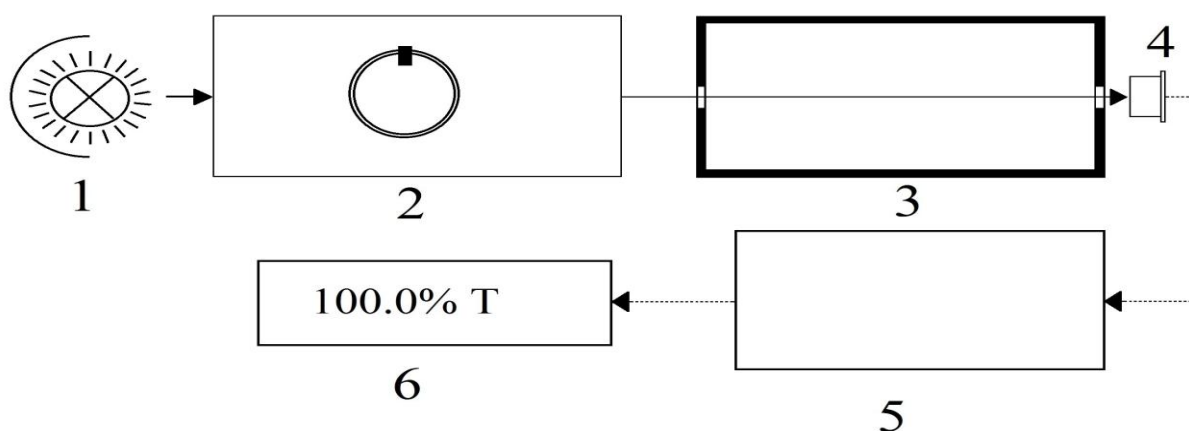
Таблица 4.1 - Типы приборов, используемых для фотометрических измерений

Наименование и тип прибора	Спектральный диапазон
Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2	315... 980 нм
Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2МП	315... 990 нм
Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-3	315... 990 нм
Спектрофотометр СФ-2000	190... 1100 нм
Спектрофотометр SPECORD 250	190... 1100 нм
Спектрофотометр SPEKOL 2000	190... 1100 нм
Спектрофотометр SPECORD 40	190... 1100 нм
ИКС-25	4000... 250 см ⁻¹
ИКС-29	4000... 400 см ⁻¹
Флюорат-02	Универсальный

Схема лабораторной установки

Спектрофотометр состоит из следующих основных частей (рис. 4.4)

- галогенная лампа как источник света;
- монохроматор для выделения спектрального диапазона требуемых длин волн;
- кюветное отделение, служащее для размещения проб и калибровочных растворов;
- детектор для регистрации света и преобразования его в электрический сигнал;
- электроника, обеспечивающая проведение измерений и управление работой прибора;
- индикатор для отображения результатов измерений и вспомогательной информации.



1-Источник света; 2-Монохроматор; 3-Кюветное отделение; 4-Детектор;
5-Электронная схема; 6-Индикатор.

Рисунок 4.4 - Функциональная схема спектрофотометра

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока Φ_0 , прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и светового потока Φ , прошедшего через исследуемую среду. Световые потоки Φ_0 и Φ преобразуются фотоприемником в электрические сигналы U_0 , U . Также измеряется U_t – сигнал от неосвещенного приемника. По величине этих сигналов микропроцессором спектрофотометра рассчитывается и отображается на дисплее результат измерения в виде коэффициента пропускания, оптической плотности или концентрации в зависимости от выбранного режима измерения.

Задание

- 1 Определить коэффициент пропускания τ , %;
- 2 Определить оптическую плотность A ;
- 3 Определить концентрацию железа в исследуемой воде (C). мг/

Проведение опыта

1 Описание кнопок

На рисунке 4.5 изображена панель управления прибора. Пользователь может производить все операции путем нажатия соответствующих клавиш и видеть все результаты на ЖК-дисплее.

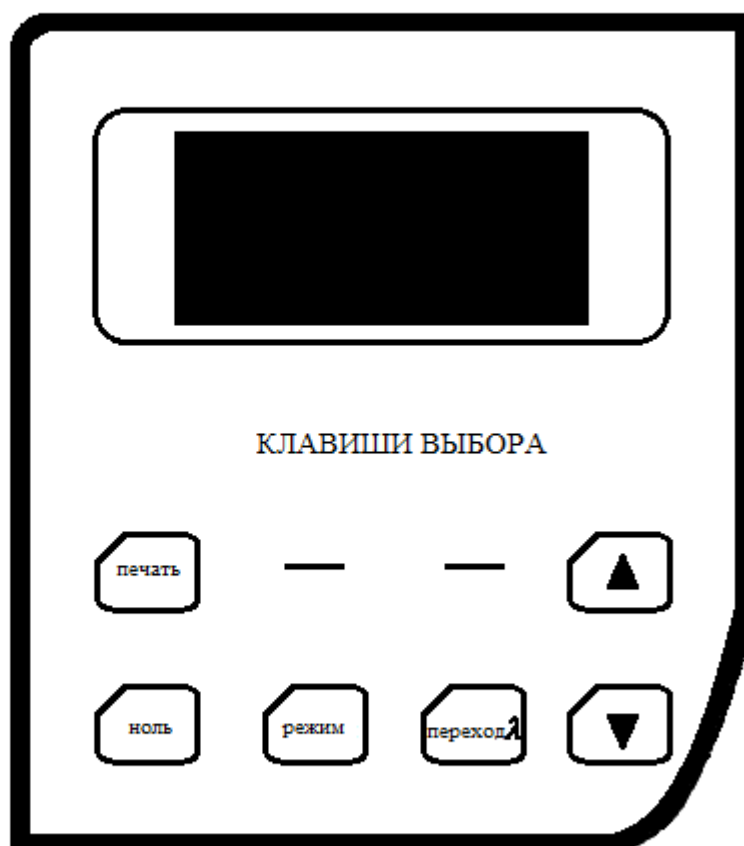


Рисунок 4.5 - Панель управления спектрофотометра ПЭ-5400В

«ПЕРЕХОД λ »	Установка длины волны;
«РЕЖИМ»	Режим работы;
«НОЛЬ»	Обнуление (установка 0%Т и 0 А и компенсации темнового тока);
«ПЕЧАТЬ»	Печать результатов работы;

«↑», «↓»

Клавиши прокрутки для выбора значения/функции;

«←»

Клавиши выбора действия;

Варианты действий появляются в нижней части дисплея. Позиции клавиш соответствует позиции вариантов действий, обозначенных на дисплее.

2 Включение спектрофотометра

Включить спектрофотометр с помощью сетевого выключателя, расположенного на задней панели прибора.

На дисплее начинает отображаться ход процедуры самотестирования.

При завершении самотестирования на дисплее отображается главное меню (Рис. 4.6)

Внимание: Во время выполнения самотестирования кюветное отделение прибора должно быть пустым. В это время также не следует открывать крышку кюветного отделения.

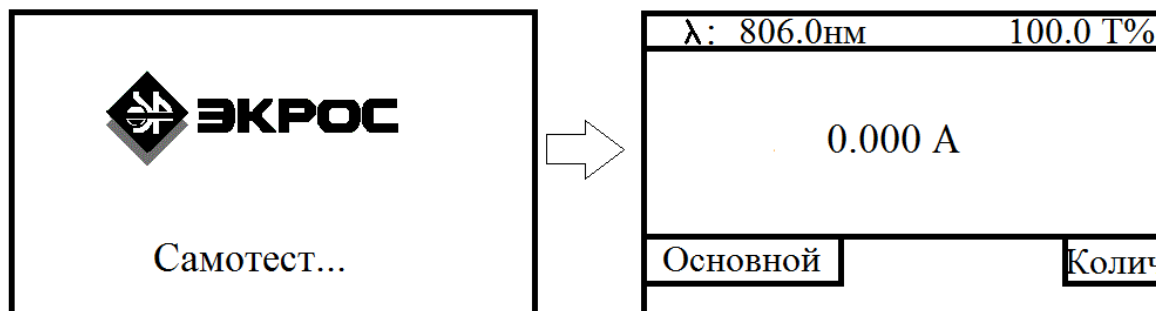


Рисунок 4.6 - Главное меню

3 Основные функции

3.1 Установка длины волны

Нажмите кнопку «**ПЕРЕХОД λ**» для перехода в меню установки длины волны. Далее нажимайте кнопки «↑» или «↓» для выбора требуемой длины волны, затем нажмите **OK** (F1) для подтверждения операции. После того, как длина волны была изменена, прибор автоматически возвращается в главное меню. Если вы не хотите изменять длину волны, нажмите кнопку (F2) для отмены изменений и возврата в главное меню. (Рис. 4.7)

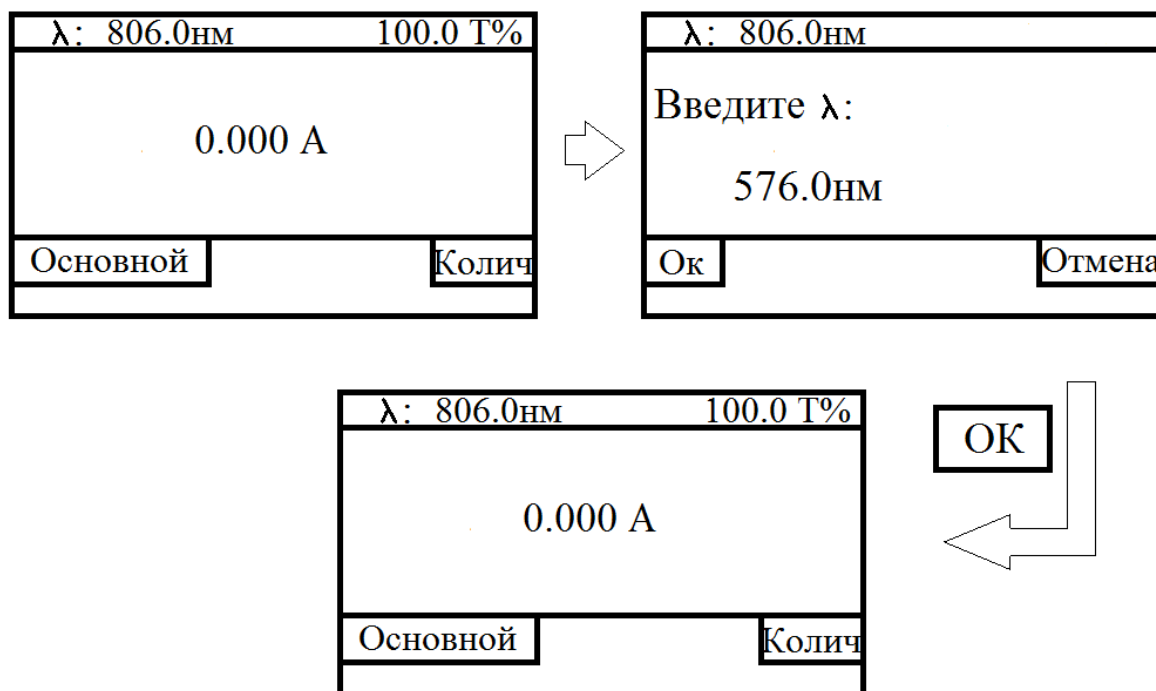


Рисунок 4.7 - Установка длины волны

Внимание: после изменения длины волны прибор автоматически выполняет процедуру обнуления, поэтому рекомендуется предварительно поместить в рабочую зону кювету с раствором сравнения. В противном случае в дальнейшем будет необходимо выполнить обнуление с помощью кнопки «НОЛЬ».

3.2 Установка 0А/100%Т (обнуление)

Поместите кювету с раствором сравнения на пути светового пучка и нажмите кнопку «НОЛЬ» для установки 0А/100%Т (Рис. 4.8).

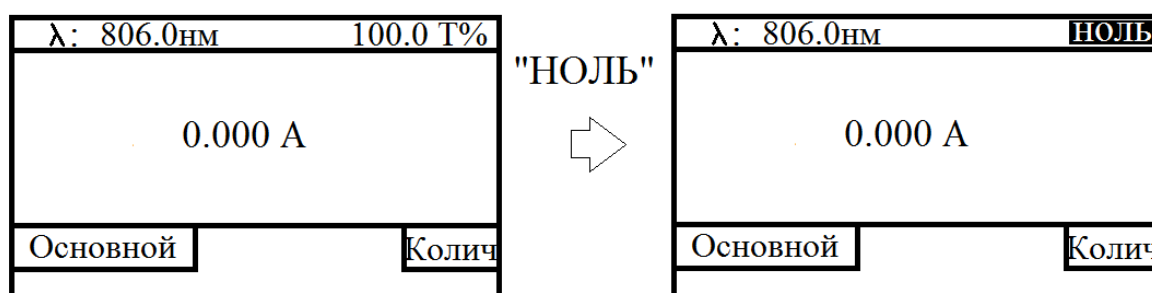


Рисунок 4.8 - Установка 0А/100%Т

3.3 Режимы работы и параметры

Нажмите клавишу «РЕЖИМ» для перехода в меню выбора параметров и режимов, используйте клавиши «↑» и «↓» для выбора нужной функции, затем нажмите кнопку **ОК** (F1) для перехода в соответствующий режим или изменения выбранного параметра (Рис.4.9).

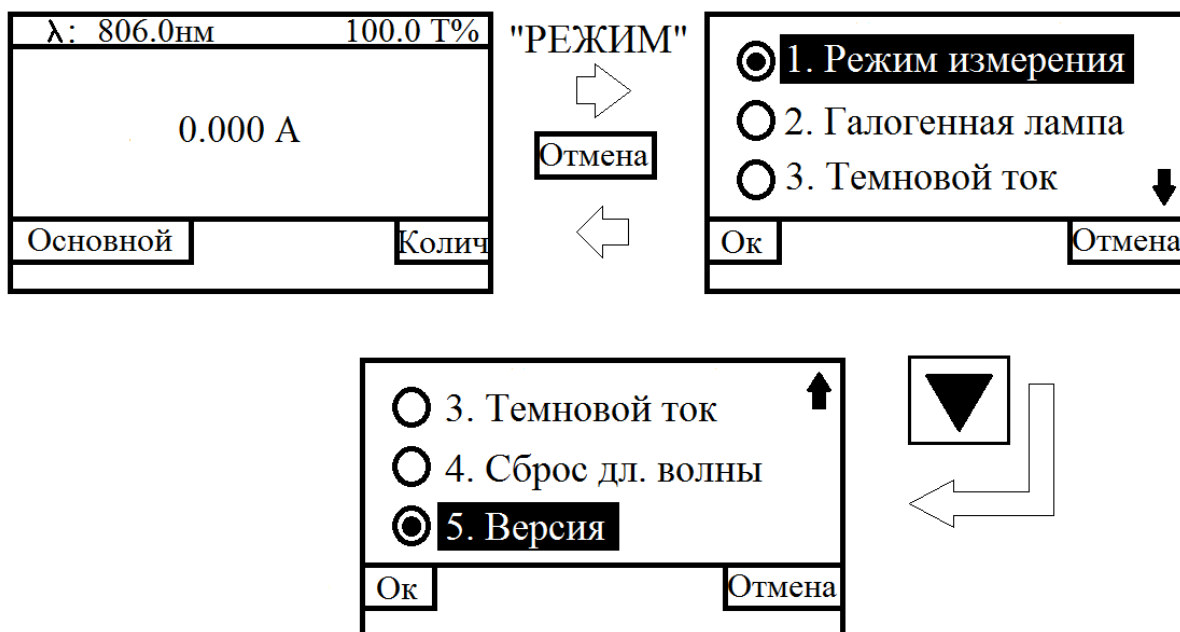


Рисунок 4.9-Режимы работы

3.4 Режим измерения

Установите курсор на пункт меню «Режим измерения» и нажмите **ОК** (F1), появится меню выбора режимов отображения результатов измерений (Рис. 4.10).

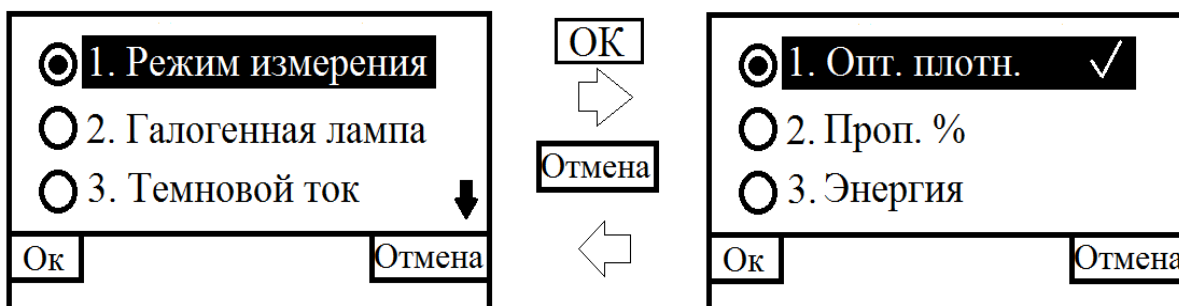


Рисунок 4.10-Режим измерения

С помощью клавиш прокрутки «↑» и «↓» выберите нужный режим и нажмите кнопку (F1) **ОК** для подтверждения выбора.

При подтверждении напротив выбранного режима появляется символ « ✓ », при нажатии кнопки (F2) **Отмена** происходит возврат в предыдущее меню.

3.5 Галогенная лампа

Установите курсор на пункт меню «Галогенная лампа» и нажмите **ОК** (F1), появится меню управления галогенной лампой (Рис. 4.11).

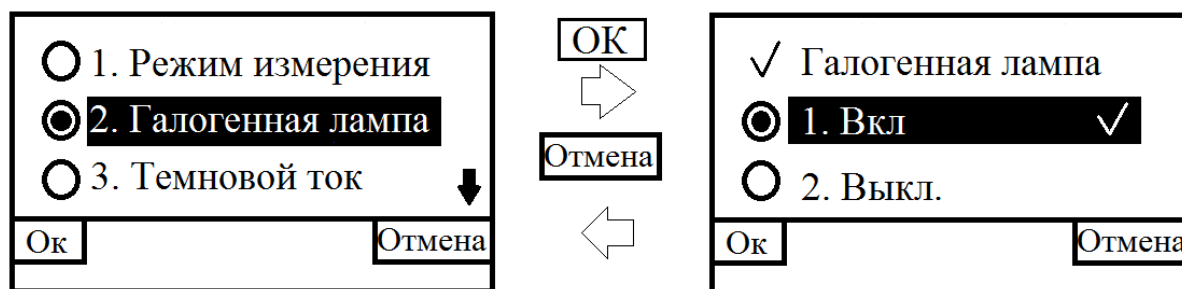


Рисунок 4.11-Управление галогенной лампой

Выберите необходимый режим работы галогенной лампы и нажмите **ОК** (F1) для подтверждения выбора, или нажмите **Отмена** (F2) для возврата в предыдущее меню.

3.6 Темновой ток

Эту функцию следует использовать при изменении условий окружающей среды. Установите курсор на пункт меню «Темновой ток» и нажмите **ОК** (F1), прибор выполнит компенсацию темнового тока и вернется в меню выбора режимов и параметров (Рис. 4.12). Для возврата в предыдущее меню нажмите кнопку **Отмена** (F2).

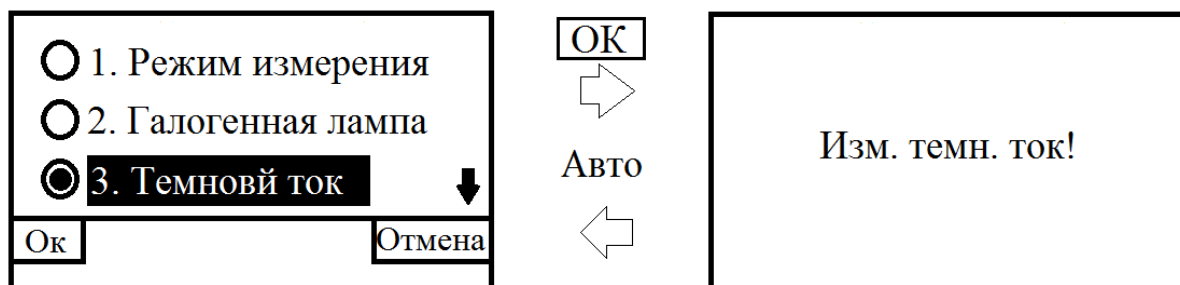


Рисунок 4.12 - Компенсация темнового тока

3.7 Перестановка длин волн

Установите курсор на пункт меню «Сброс дл. волны» и нажмите **OK** (F1), прибор начинает калибровку шкалы длин волн (Рис. 4.13) после чего автоматически возвращается в предыдущее меню.

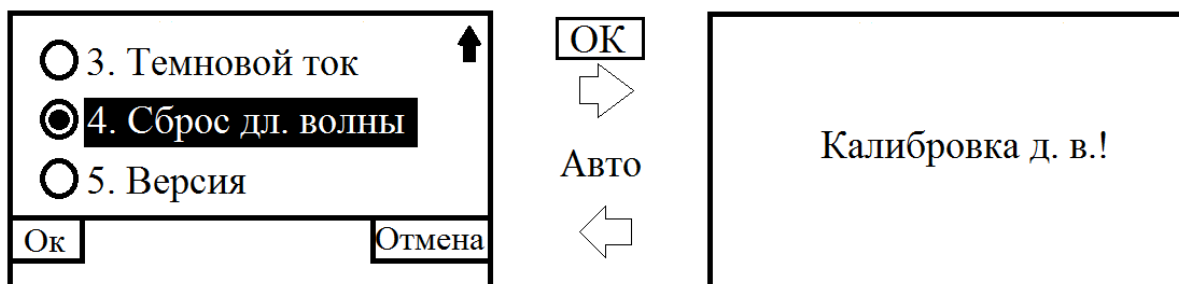


Рисунок 4.13-Калибровка длин волн

3.8 Версия

Установите курсор на пункт меню «Версия» и нажмите **OK** (F1), на дисплее отобразится модель прибора, а также версия программного и аппаратного обеспечения (Рис. 4.14). Для возврата в предыдущее меню нажмите любую клавишу.

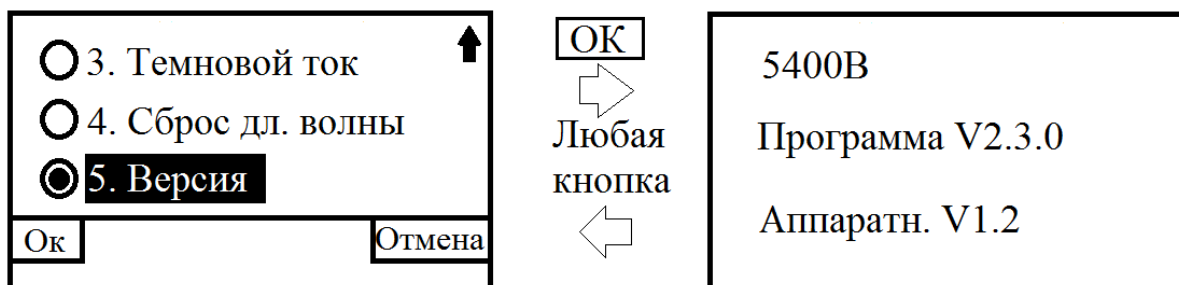


Рисунок 4.14-Версия

4 Общие положения при измерениях

- используемые для измерений кюветы, имеющие одинаковую рабочую длину, должны иметь одинаковое пропускание при заполнении одним раствором;
- рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираться спиртоэфирной смесью;
- при установке кювет в кюветодержатель нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей (ниже уровня жидкости в кювете);

- наличие загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях кюветы приводит к получению неверных результатов измерений;
- жидкость наливается в кюветы по риску или примерно на $\frac{3}{4}$ высоты кюветы, если риска отсутствует, т.к. в противном случае наблюдается затекание жидкости по углам, что создает впечатление протекания кюветы;
- рекомендуется закрывать кюветы крышками.

5 Подготовка кювет

5.1 Подготовка кювет с раствором сравнения

Раствор сравнения (холостой раствор, контрольный раствор) – раствор, по отношению к которому производятся измерения.

Промойте кювету дистиллированной водой или растворителем. Наполнив чистую кювету дистиллированной водой или другим растворителем, являющимся раствором сравнения, протрите кювету с наружной стороны салфеткой, чтобы удалить отпечатки пальцев или капельки жидкости.

5.2 Подготовка кюветы с исследуемым раствором

Промойте вторую чистую кювету изнутри небольшим количеством исследуемого раствора для анализа. Наполните кювету исследуемым раствором и оботрите ее салфеткой снаружи.

6 Определение коэффициента пропускания и оптической плотности

6.1 Переход в основной режим

В спектрофотометре ПЭ-5400В, реализованы два режима работы: «Основной» и «Количественный». Определение коэффициента пропускания и оптической плотности производится в основном режиме.

Сначала установите требуемую длину волны (см. п.3.1). Ручкой для перемещения кюветодержателя подведите кювету с раствором сравнения в рабочую зону и нажмите кнопку «Основной» (F1). После автоматического выполнения обнуления, прибор переходит в основной режим работы (Рис. 4.15).



Рисунок 4.15 - Переход в основной режим работы

6.2 Измерение

Подведите в рабочую зону кювету с исследуемым раствором и нажмите кнопку **Изм.** (F1) для проведения измерения. Результаты измерения отобразятся на дисплее, а образцу автоматически будет присвоен номер (Рис. 4.16).

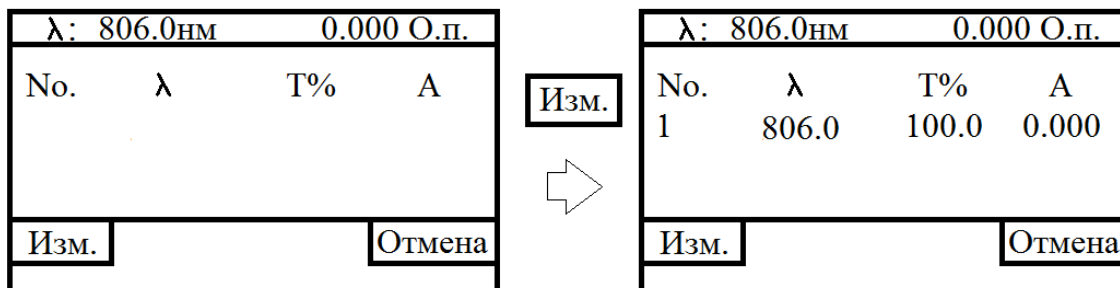


Рисунок 4.16-Проведение измерений

Повторяйте указанные действия для проведения измерений других образцов, результаты будут нумероваться в порядке увеличения.

В памяти прибора может храниться до 200 измерений, по три измерения на экране. Для выбора нужной строки используйте клавиши прокрутки «↑» и «↓».

При необходимости сменить длину волны и выполнить обнуление, нужно использовать кнопки «**ПЕРЕХОД λ**» и «**НОЛЬ**».

Для возврата в главное меню нажмите кнопку (F2) **Отмена**

6.3 Печать и удаление результатов измерений

Нажмите кнопку «**ПЕЧАТЬ**», на дисплее отобразится меню печати и удаления результатов измерения (Рис. 4.17).

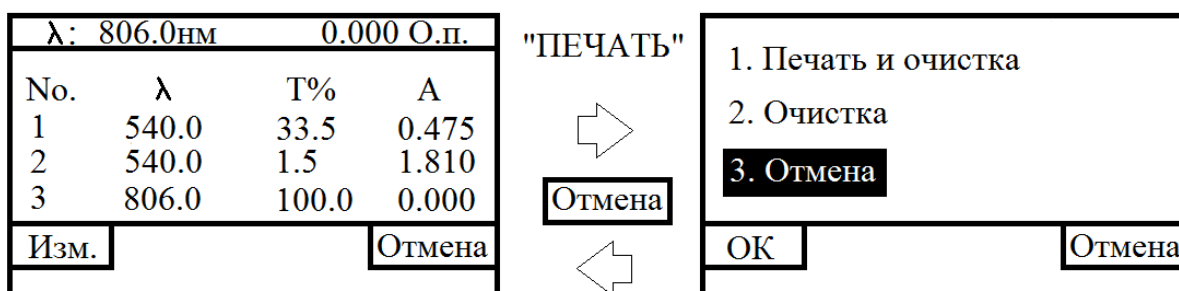


Рисунок 4.17-Меню печати и удаления

Установите маркер на необходимый Вам пункт, затем нажмите **ОК** (F1) для подтверждения.

Пункт 1 означает печать и удаление всех данных после печати.

Пункт 2 означает, что все данные будут удалены из памяти прибора.

Пункт 3 означает возврат в предыдущее меню, без совершения каких-либо операций с данными, для этого также можно нажать кнопку (F2) **Отмена**

7 Определение концентрации растворов

Измерения значений концентрации неизвестных проб производится в количественном режиме по градуировочному уравнению $C=K*A+B$, где C – концентрация, A – оптическая плотность, K и B – коэффициенты.

7.1 Переход в количественный режим

Находясь в главном меню, нажмите кнопку **Колич** (F2) для перехода в количественный режим. Вы можете выбрать одну из трех операций (Рис. 4.18): создание, загрузка или удаление из памяти прибора градуировочной кривой.



Рисунок 4.18 - Меню работы с градуировками

7.2 Создание градуировочной кривой

Используя кнопки прокрутки «↑» и «↓» переместите маркер на первый пункт и нажмите **ОК** (F1) для подтверждения. Отобразится меню выбора операций построения градуировочной кривой (Рис. 4.19).

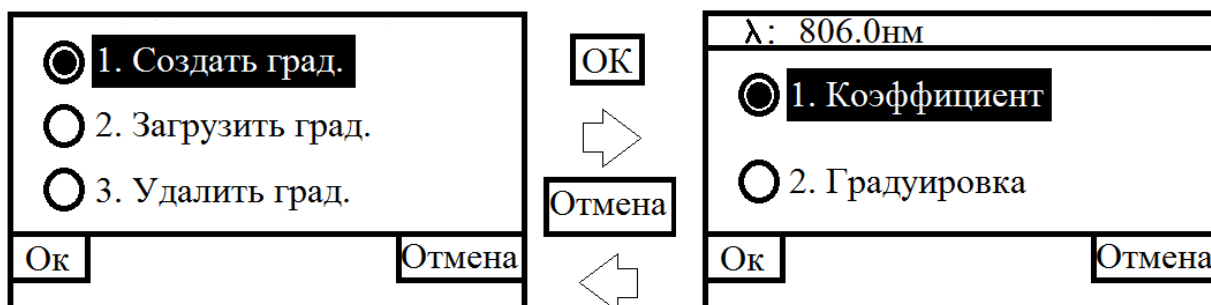


Рисунок 4.19 – Меню построения градуировочной кривой

Если уравнение кривой известно, то можно выбрать пункт «Коэффициент», ввести все необходимые коэффициенты градуировочного уравнения и приступить к измерению неизвестных образцов. Если уравнение неизвестно, то необходимо построить градуировочную кривую с помощью образцовых растворов. Для построения кривой может быть использовано до 9 стандартных образцов.

7.3 Коэффициент

1. Установите курсор на пункт меню «Коэффициент» и нажмите **OK** (F1), на дисплее отобразится меню установки длины волны. (Рис. 4.20).

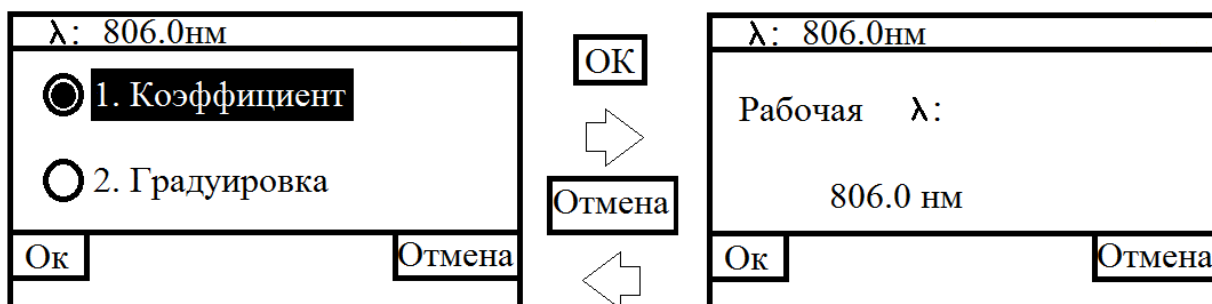


Рисунок 4.20-Меню установки рабочей длины волны

2. Используя клавиши прокрутки «↑» и «↓» установите необходимое значение длины волны и нажмите **OK** (F1). Появится меню задания коэффициента (Рис. 4.21).

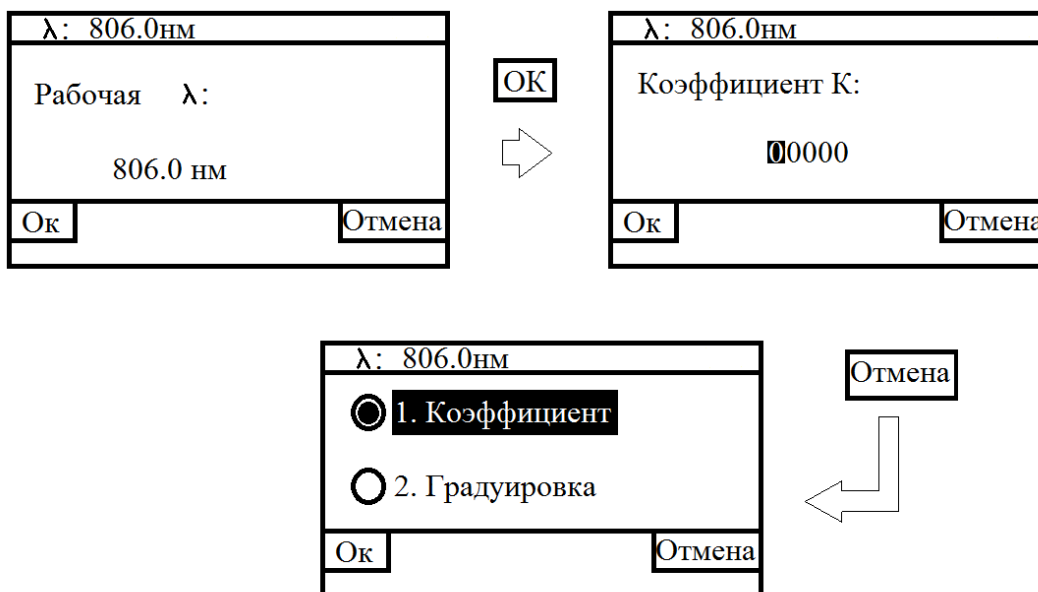


Рисунок 4.21-Меню ввода коэффициента К

7.4 Задание коэффициента К

На экране появляются пять нулей, курсор находится на первом нуле. Используйте клавиши прокрутки «↑» и «↓» для задания первой цифры (0÷9) и нажмите (F1) для подтверждения выбора, после чего курсор автоматически переместится на следующую позицию.

Значения позиций со второй по пятую можно также задать в диапазоне 0÷9 и десятичный разделитель. Присвойте значения этим позициям тем же путем, что и первой.

7.5 Задание коэффициента В

Когда последнее число коэффициента **К** будет задано путем нажатия кнопки (F1), на дисплее отобразится меню задания коэффициента **В** (Рис. 4.22).

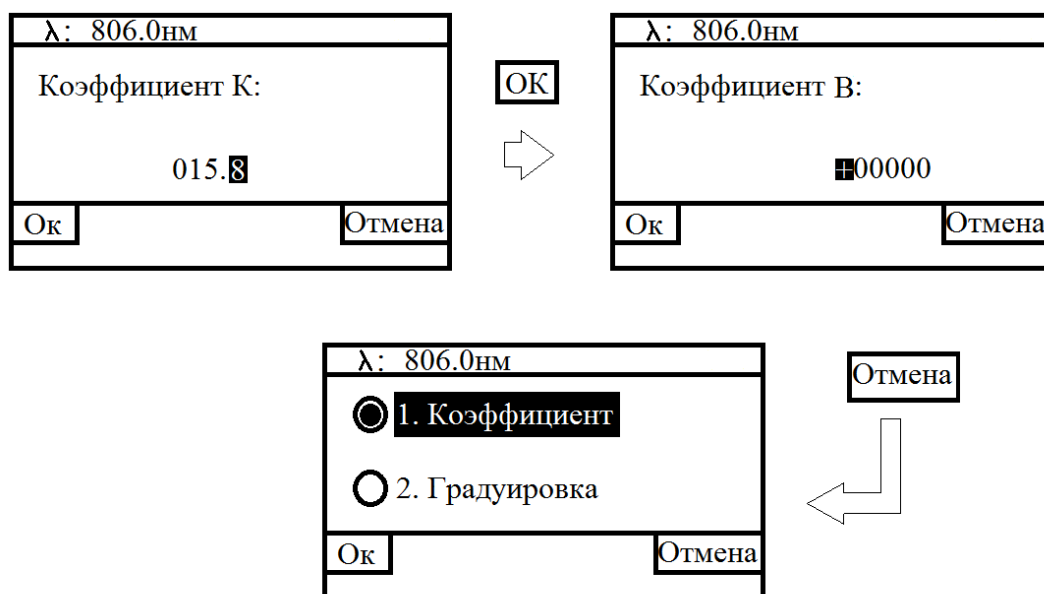


Рисунок 4.22-Меню ввода коэффициента В

Здесь в первой позиции может быть «+» либо «-», все остальные позиции коэффициента **В** задаются так же, как и для коэффициента **К**. После того как последняя позиция будет задана и подтверждена нажатием кнопки (F1), на дисплее появится график градуировки (Рис. 4.22).

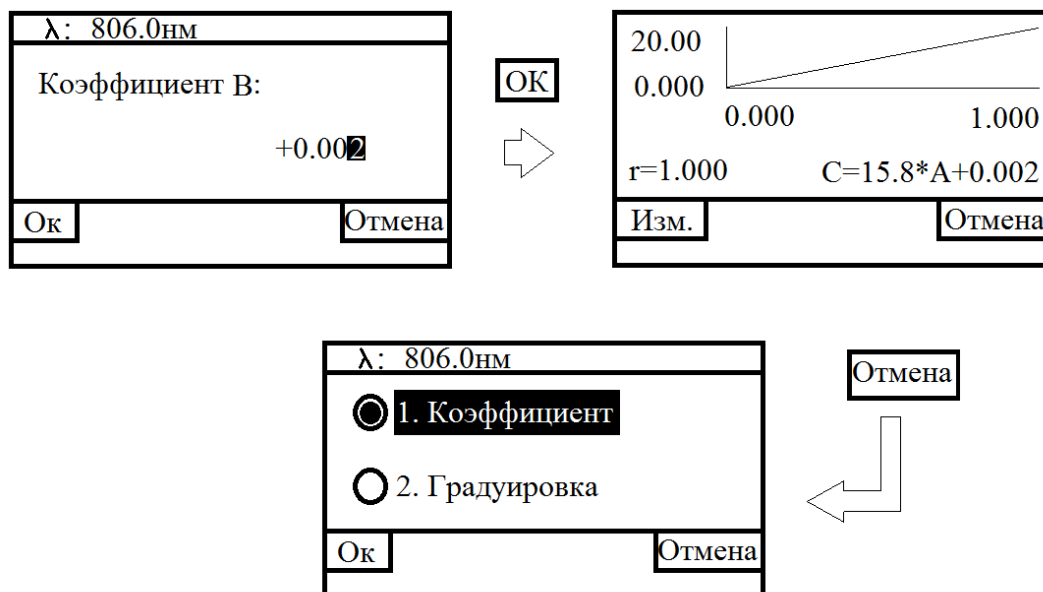


Рисунок 4.23 – График градуировки

7.6 Проведение измерений

Полученную градуировку можно использовать для определения концентрации неизвестных образцов. Для этого необходимо подвести кювету с исследуемым раствором и нажать **Изм.** кнопку (Рис. 4.24).

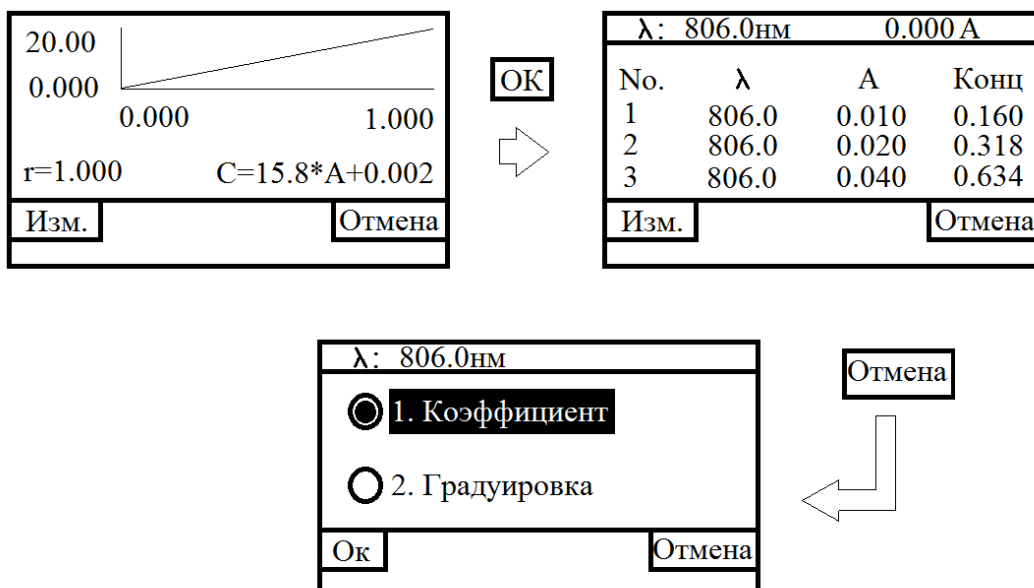


Рисунок 4.24-Проведение измерений

7.7 Печать

Нажмите кнопку «ПЕЧАТЬ», на дисплее отобразится меню печати и удаление результатов измерения (см. п. 6.3).

7.8 Градуировка

В этом режиме можно построить градуировочную кривую с помощью образцовых растворов (до 9 стандартных образцов).

7.9 Измерение раствора сравнения

Установите курсор на пункт меню «Градуировка» и нажмите (F1) Далее система попросит вставить в кюветное отделение раствор сравнения (Рис. 4.25).

- Поместите кювету сравнения на путь светового пучка и закройте кюветный отсек;
- Нажмите кнопку «ПЕРЕХОД λ » для установки нужной длины волны (см. Рис. 4.25));
- Затем нажмите (F1) для выполнения обнуления.

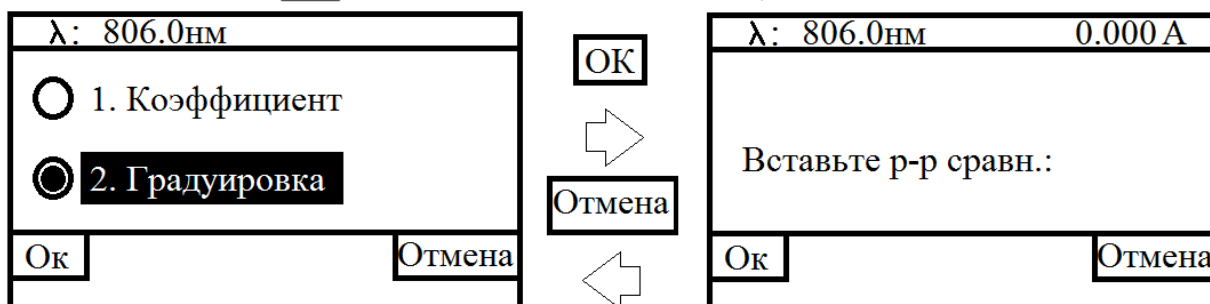


Рисунок 4.25 – Измерение раствора сравнения

7.10 Измерение оптической плотности стандартных растворов

После обнуления система попросит вас вставить в кюветное отделение стандартные растворы. Используйте клавиши прокрутки « \uparrow » и « \downarrow » для введения количества стандартных образцов, которые будут использованы, затем нажмите (F1).

Примечание количество стандартных растворов не должно превышать 9.

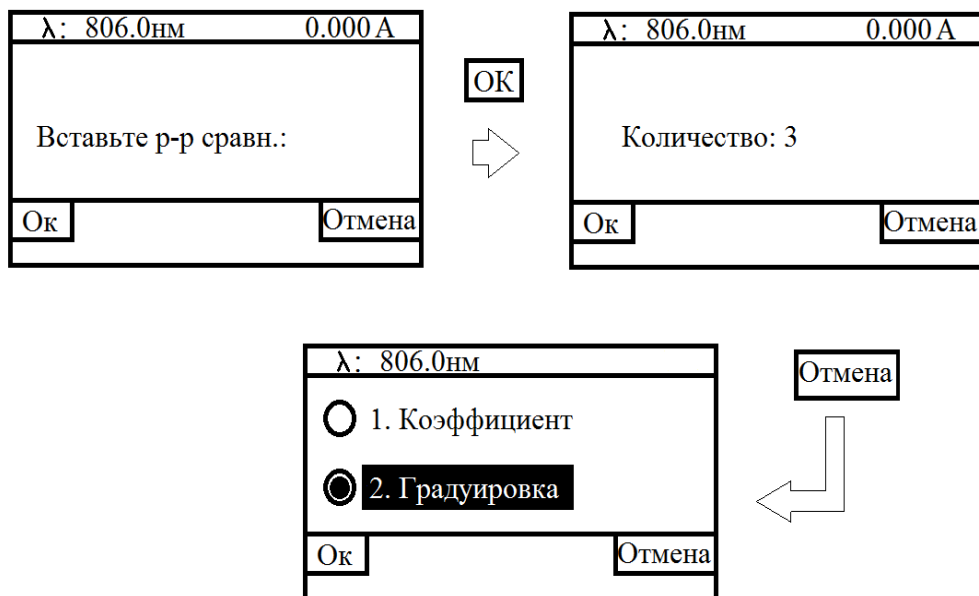


Рисунок 4.26 - Ввод количества стандартных образцов

7.11 Ввод концентрации и измерение стандартных образцов

Далее необходимо выполнить последовательное измерение оптической плотности стандартных образцов, при этом перед измерением каждого образца нужно ввести значение его концентрации. Процедура ввода значений аналогична процедуре вводов коэффициентов (Рис.4.21). Каждое измерение выполняется автоматически после ввода и подтверждения последней цифры концентрации текущего образца (Рис. 4.27).

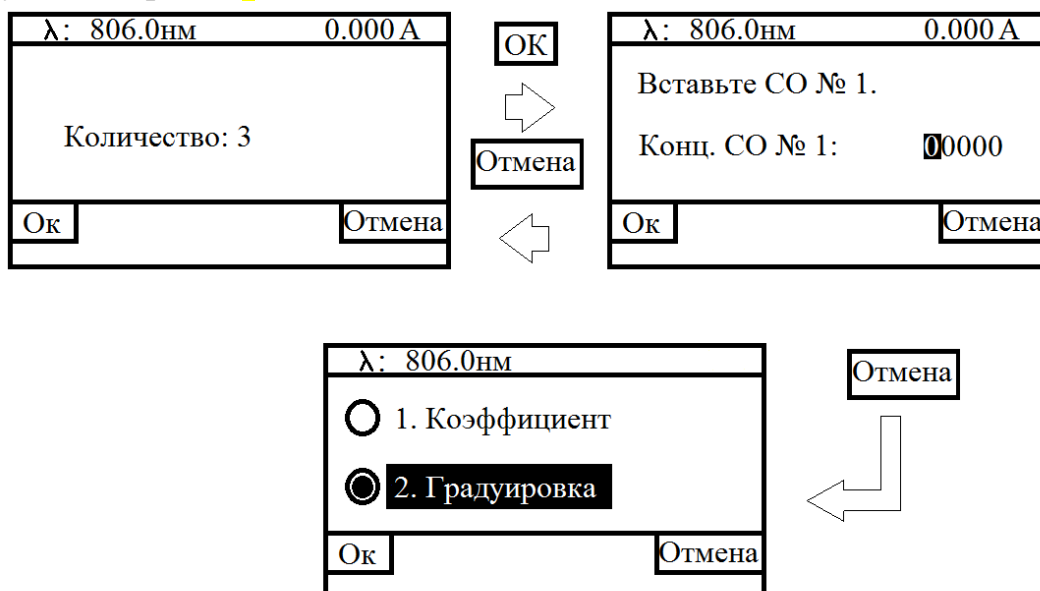


Рисунок 4.27-Измерение стандартных образцов

7.12 Построение градуировочного графика

После завершения измерения последнего стандартного раствора на дисплее отобразится градуировочный график и будет выведено градуировочное уравнение (Рис. 4.28).

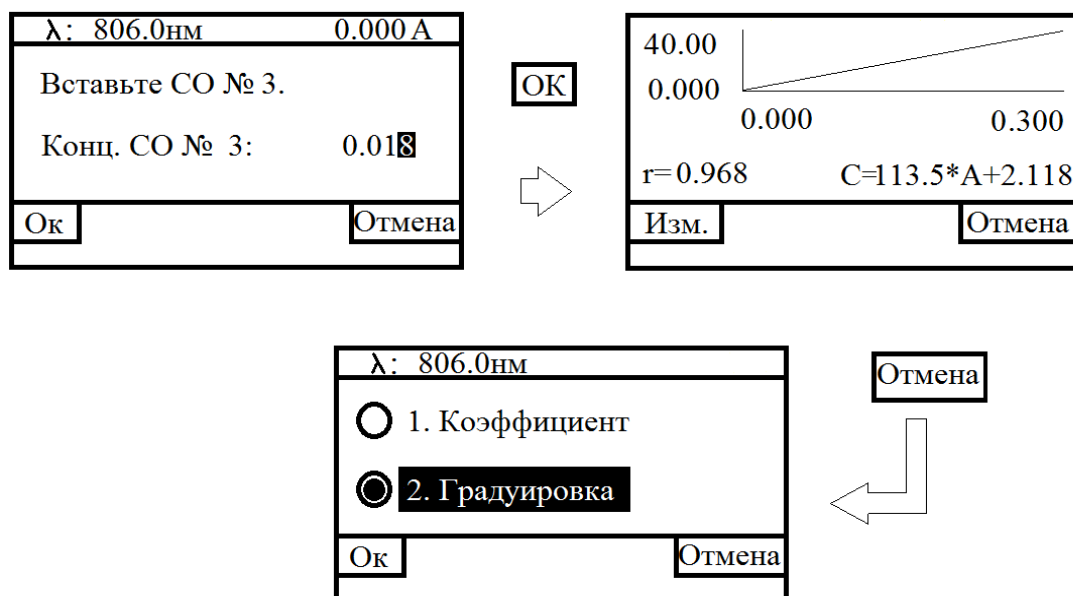


Рисунок 4.28 -Построение графика градуировки

Эти данные будут автоматически сохранены в памяти прибора. В памяти спектрофотометра может быть сохранено до 200 наборов данных.

7.13 Процедура измерения рабочих растворов

Вставьте образец с неизвестной концентрацией в кюветодержатель, закройте кюветный отсек и поместите образец на путь светового пучка. Нажмите клавишу **Изм.** (F1) для проведения измерения. (Рис. 4.29).

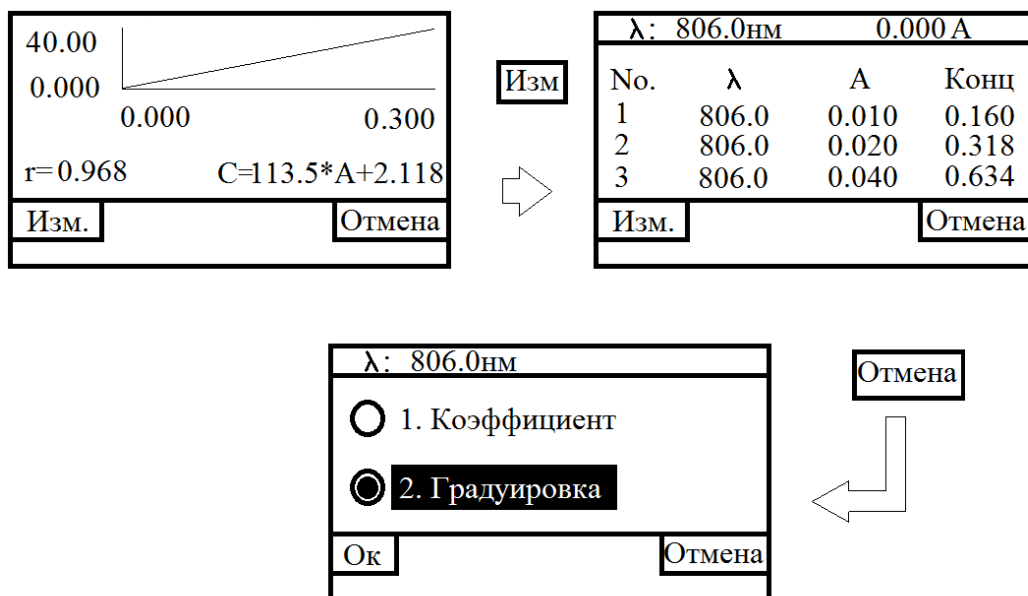


Рисунок 4.29-Измерение рабочих растворов

7.14 Печать

Для того чтобы распечатать результаты измерений и градуировочный график нажмите кнопку «**Печать**», на дисплее отобразится меню печати и удаления результатов измерения (см. п. 6.3).

7.15 Извлечение нужной градуировки из памяти прибора

Все градуировки, полученные в результате измерений, автоматически сохраняются в памяти прибора.

Из главного меню перейдите в количественный режим (см. п. 7.1). Выберите пункт меню «Загрузить град.» и нажмите **ОК** (F1). на дисплее появится список сохраненных градуировок (Рис. 4.30).

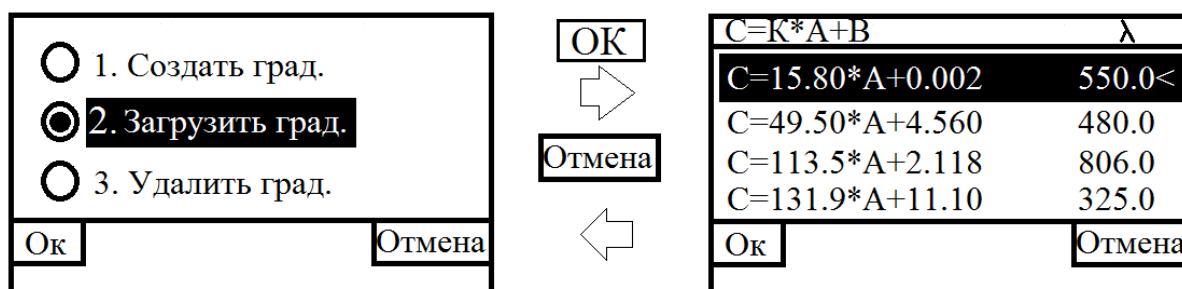


Рисунок 4.30 – Загрузка градуировки

Используя кнопки прокрутки «↑» и «↓» установите маркер на нужное уравнение, затем нажмите **ОК** (F1) для подтверждения выбора. Прибор перейдет в режим измерений по выбранной градуировке (Рис. 4.31).

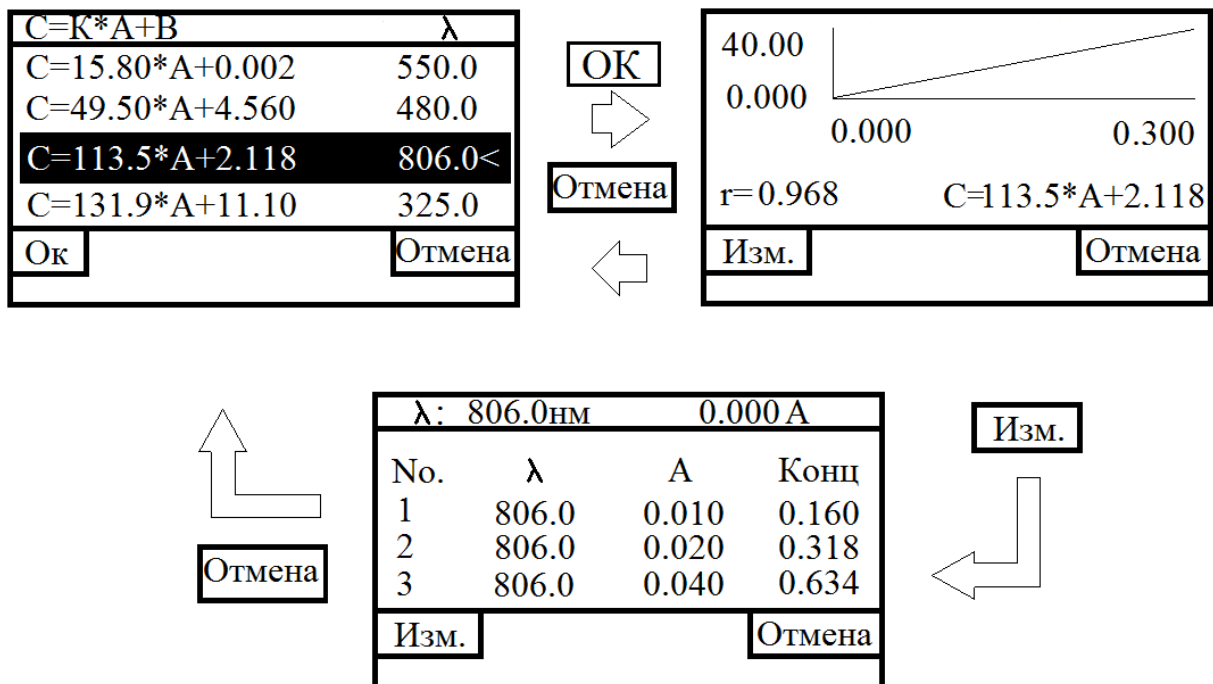


Рисунок 4.31- Измерение по выбранной градуировке

7.16 Удаление градуировки из памяти прибора

Используя кнопки прокрутки «↑» и «↓» установите маркер на пункте меню «Удалить град.», затем нажмите **ОК** (F1) для подтверждения выбора, после чего появится список сохраненных градуировок (Рис. 4.32).

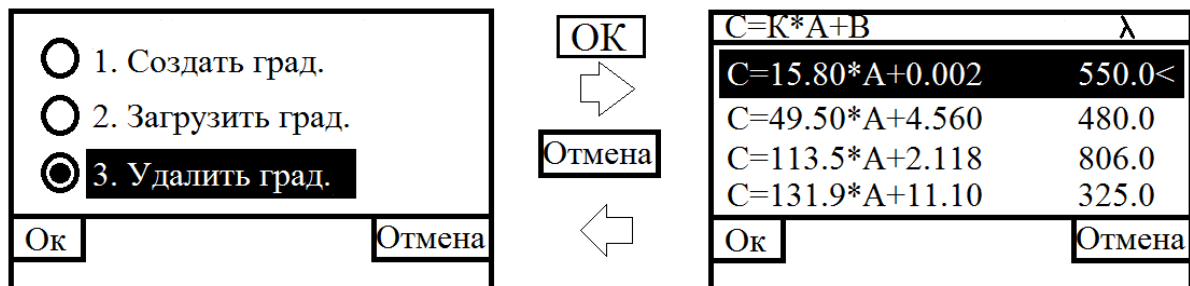


Рисунок 4.32-Удаление выбранной градуировки

Установите маркер на уровне градуировки, которую требуется удалить, и нажмите **ОК** (F1). Отмеченная градуировка будет удалена, также из памяти прибора будут удалены результаты измерений, произведенных по данной градуировке.

7.17 Формулы, используемые при расчетах и обработке результатов измерений

Коэффициент пропускания τ , %, исследуемого раствора определяется как отношение потоков или сигналов по формулам:

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} * 100\% = \frac{U - U_T}{U - U_T} * 100\%$$

Оптическая плотность A , безразмерная величина:

$$A = \lg \frac{l}{\tau} = \lg \frac{U_0 - U_T}{U - U_T}.$$

Концентрация (C):

$$C = K \cdot A + B$$

Расчет концентрации по квадратичной зависимости реализован в поставляемом с прибором программном обеспечении для персонального компьютера.

7.18 Стандартные образцы

В соответствующих условиях рН раствора мурексид образует с ионами кальция окрашенное в красный цвет растворимое соединение. Максимум светопоглощения лежит при $\lambda = 506$ нм; максимум светопоглощения самого реактива - при $\lambda = 537$ нм. Полученная окраска медленно исчезает.

Чувствительность. Молярный коэффициент светопоглощения $\varepsilon = 10000$ при $\lambda = 506$ нм.

Реактивы. Мурексид, насыщенный (приблизительно 0,5 % - ый) водный раствор. К нему прибавляют этанол в объёме, в 2,5 превышающем объём раствора. Сохраняется в течение суток.

Едкий натр, 0,1 н. раствор.

Соль кальция, стандартный раствор, содержащий 10 мг/л. Его приготавливают из чистого карбоната кальция.

Ход определения. Анализируемый раствор, желателно содержащий около 30 мкг кальция, нейтрализуют, если это необходимо, и прибавляют к нему 1 мл реактива, точно отмеряя его из микробюретки. Затем растворяют раствор примерно до 45 мл, прибавляют 2 мл 0,1 н раствора едкого натра и доводят раствор точно до 50 мл. Измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 506$ нм.

Для проведения лабораторной работы по определению концентрации кальция в воде спектрофотометром необходимо приготовить:

- стандартный раствор с содержанием кальция 10 мкг в 10 мл раствора;
- стандартный раствор с содержанием кальция 20 мкг; в 10 мл раствора;
- стандартный раствор с содержанием кальция 30 мкг; в 10 мл раствора;
- дистиллированная вода.

Обработка результатов измерений

- 1 С помощью ГОСТ 2874 -82 и СанПиН 42-128-4690-88 определить ПДК кальция в исследуемой воде и сравнить с полученными результатами.
- 2 Построить градуировочный график.
- 3 Дать предложения по улучшению экологии в местах отбора и замера качества воды.

Отчет по работе

Отчет по работе должен включать следующие пункты:

- титульный лист.
- наименование и цель работы.
- схема опытной установки.
- таблица наблюдений.
- обработка результатов опытов.
- выводы по результатам работы

Контрольные вопросы

- 1 Цель лабораторного исследования.
- 2 Контроль загрязнения водных объектов.
- 3 Состав гидросферы. Источники и загрязнители гидросферы.
- 4 Нормирование качества воды в водоёмах.
- 5 Организация контроля качества воды.
- 6 Отбор проб воды.

Подписи исполнителей

Подписи руководителя

5 Лабораторная работа 3

Определение концентрации железа в воде методом спектрометрии

Количество аудиторных часов – 4 часа

Количество часов на самостоятельную работу студента - 2 часа

Цель работы

- 1 Закрепление знаний по разделу «Контроль загрязнения водных объектов».
- 2 Проведение измерений концентрации железа в воде методом спектрофотометрии.
- 3 Освоить принцип работы спектрофотометра ПЭ-5400В

Теоретические основы метода

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Спектроскопическими методами анализа называются методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. Различают методы атомной и молекулярной спектроскопии. Методы атомной спектроскопии основаны на явлениях поглощения (например, атомно-абсорбционный) и испускания (например, эмиссионная фотометрия пламени) света свободными атомами, а также их люминесценции (например, атомно-флуоресцентный). Методы оптической молекулярной спектроскопии в зависимости от характера взаимодействия излучения с исследуемым веществом и способу его измерения делят на: абсорбционную спектроскопию, нефелометрию, турбидиметрию, люминесцентный анализ.

- 1 Абсорбционная спектроскопия, т.е. анализ по поглощению излучения включает:
 - спектрофотометрический анализ — основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определённой длине волны λ , эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;
 - фотоколориметрический анализ — основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнении её с интенсивностью окраски стандартного раствора с применением упрощённых способов монохроматизации (светофильтры).
- 2 Анализ, основанный на использовании рассеяния света взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении света в результате светорассеяния (турбидиметрия).
- 3 Молекулярный люминесцентный анализ (флуориметрический) основан на измерении интенсивности излучения, испускаемого в результате поглощения фотонов молекулами.

МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В абсорбционной спектроскопии используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой (традиционно называют спектрофотометрия) и ИК-областях спектра (ИК-спектрометрия). Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400...760 нм. Энергия фотонов в этих областях спектра достаточна для переходов электронов в молекуле с одного энергетического уровня на другой. Основной вклад в изменение энергии молекулы вносит электронный переход, но у молекулы чисто электронный переход не осуществим — он сопровождается изменением колебательной и вращательной энергий. Поэтому молекулярный спектр поглощения состоит из множества спектральных линий. Линии с близкой энергией сливаются в одну полосу поглощения. Возвращаясь в исходное состояние, молекула чаще теряет поглощённую энергию в виде теплоты, реже — в виде излучения. Поскольку возбуждаемых молекул по сравнению с их общим числом мало, выделившаяся теплота не влияет на состояние изучаемой системы.

Количественно поглощение системы излучения описывается законами Бугера—Ламберта—Бера.

Мерой светопоглощения служат величины, называемые пропусканием и оптической плотностью.

Пропускание:

$$T = I/I_0 \quad \text{или} \quad T = (I/I_0) \cdot 100 ,$$

где I - интенсивность прошедшего потока;

I_0 - интенсивность падающего потока.

Оптическая плотность:

$$A = \lg I_0/T = \lg I_0/I$$

Если раствор образца совсем не поглощает света, пропускание равно 100 %, а оптическая плотность - нулю. При полном поглощении света пропускание равно нулю, а оптическая плотность — бесконечности.

Исследования Бугера (1698 - 1758) и Ламберта (1728 - 1777) показали, что оптическая плотность прямо пропорциональна толщине кюветы. Зависимость оптической плотности раствора поглощающего вещества от его молярной концентрации установил Бер (1825 — 1863). Закон, объединяющий в себе обе эти зависимости, называется законом Бугера—Ламберта—Бера. Применительно к спектрофотометрии в УФ-видимой области спектра его записывают следующим образом:

$$A = \varepsilon_\lambda l c ,$$

где: ε_λ - молярный коэффициент поглощения при данной длине волны;

l - толщина поглощающего слоя (кюветы);

c - концентрация поглощающего вещества.

На практике зависимость A от концентрации определяемого вещества при постоянной l и конкретных условиях аналитического определения изображают в виде градуировочного графика — прямой линии, проходящей через начало координат (рис. 5.1),

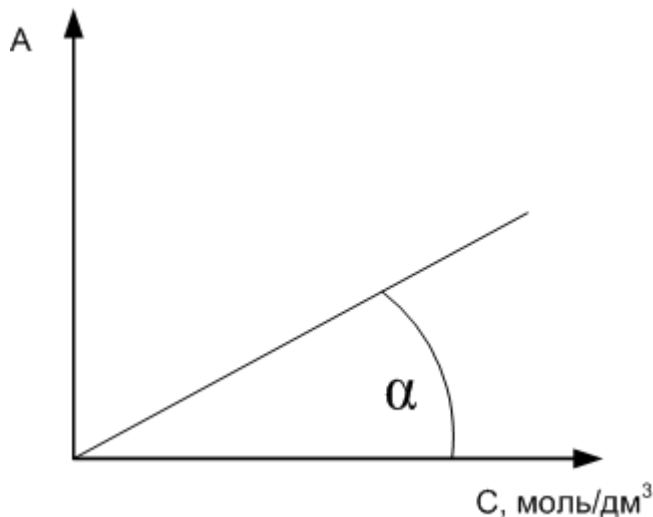


Рис. 5.1- Градуировочный график

При этом молярный коэффициент поглощения ε_λ , определяющий предел обнаружения метода, будет равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль/дм³. Если концентрация выражена в массовых единицах, тогда угловой коэффициент составит коэффициент поглощения K . Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод.

Можно рассчитывать ε_λ по результатам измерения оптической плотности раствора заданной концентрации по формуле

$$\varepsilon_\lambda = A_{min}/lc$$

Можно также использовать табличные данные.

Теоретическое значение молярного коэффициента поглощения составляет

$$\varepsilon_\lambda = n 10^5$$

Для наиболее интенсивно окрашенных соединений эта величина обычно составляет $\varepsilon_\lambda = n 10^4$. Тогда, пользуясь уравнением закона Бугера—Ламберта—Бера, можно определить нижнюю границу диапазона определяемых содержаний веществ c_{min} по формуле

$$c_{min} = A_{min}/l \varepsilon_\lambda$$

Полагая $l = 1$ см и $A_{min} = 0,005$, получим

$$c_{min} = 0,005/10^4 \cdot 1 \text{ моль/дм}^3$$

Если необходимо еще более понизить предел обнаружения, можно увеличить толщину поглощаемого слоя или сконцентрировать вещество, например, экстракцией.

Стенки кюветы рассеивают некоторую долю падающего излучения и вместе с раствором обуславливают частичное поглощение. Для компенсации этого эффекта на практике для измерения I_0 используют идентичную кювету с чистым растворителем.

Наблюдаемые отклонения от закона Ламберта— Бера могут быть вызваны следующими причинами.

- Концентрация поглощающих частиц столь велика, что между ними происходят электростатические взаимодействия. В результате этого оптическая плотность перестаёт быть прямо пропорциональна концентрации. В разбавленных растворах электростатические взаимодействия пренебрежимо малы. Поэтому измерения стараются проводить в растворах с концентрацией определяемого вещества не выше 0,01 М.

- В результате побочных реакций частиц определяемого вещества между собой (ассоциация, диссоциация) или с растворителем могут получаться продукты с другими молярными коэффициентами поглощения.

- При использовании недостаточно монохроматического света наблюдаются отклонение концентрационной зависимости оптической плотности от линейности. Этот эффект особенно выражен в случаях, когда молярный коэффициент поглощения сильно зависит от длины волны, т.е. на краях полосы поглощения. Поэтому обычно стараются работать в максимуме поглощения.

- Рассеянный свет также искажает измеренные значения оптической плотности.

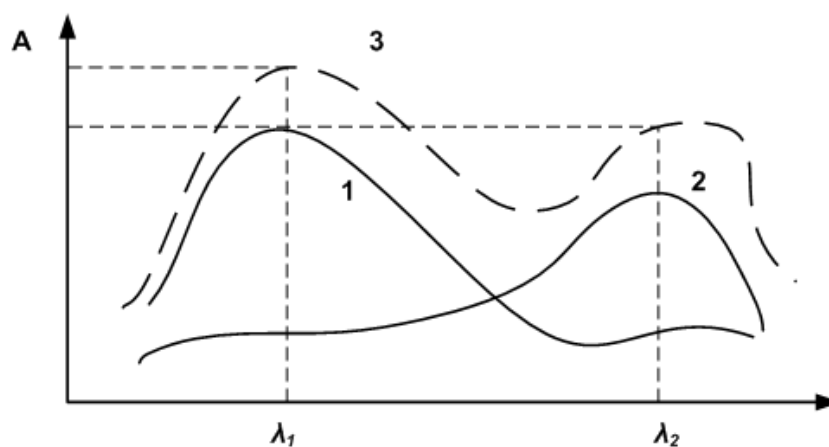
Закон аддитивности. Оптическая плотность — экстенсивное свойство вещества. Поэтому оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них. Это справедливо при условии подчинения каждого вещества закону Бугера— Ламберта— Бера и в отсутствие химических взаимодействий между ними. Итак, для смеси m веществ при одной и той же длине волны имеем

$$A = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 + \dots + \varepsilon_m l c_m$$

Спектры двух веществ и их суммарный спектр представлены на рис. 5.2. Принцип аддитивности (суммирования) оптических плотностей широко используют в аналитической химии.

Определение содержания вещества методом спектрофотометрии можно проводить как непосредственно, так и с использованием специальных фотометрических реагентов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различие в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора.



спектр компонента А; 2 — спектр компонента Б; 3 — суммарный спектр

Рис. 5.2. Спектр поглощения двухкомпонентной смеси

Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо.

Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчива во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно — закону Бугера – Ламберта - Бера.

В неорганическом фотометрическом анализе наиболее часто используют реакции комплексообразования ионов определяемых элементов с неорганическими и, особенно, с органическими реагентами; реже — реакции окисления-восстановления, синтеза и других типов. В органическом фотометрическом анализе чаще применяют реакции синтеза окрашенных соединений, которыми могут быть азосоединения, полиметиновые и хинониновые красители, ациформы нитросоединений и др. Иногда используют собственную окраску веществ.

Основными параметрами, которые следует учитывать при выборе оптимальных условий фотометрических определений, являются длина волны, оптическая плотность, толщина светопоглощающего слоя и концентрация окрашенного вещества.

Условия и последовательность фотометрического определения вещества следующие:

- 1 Выбор фотометрической формы вещества, т.е. соединение, в которое переводят вещество для измерения оптической плотности, с учетом ϵ_{λ} и наличия других компонентов в анализируемом объекте.
- 2 Измерение спектра поглощения и выбор оптимальной длины волны, как

правило, это максимум поглощения. Однако если примесь при этой длине волны поглощает, то лучше выбирать другую область спектра.

- 3 Исследование влияния посторонних веществ на оптическую плотность.
- 4 Установление области концентраций подчинения закону Бугера—Ламберта—Бера. Для этого используют стандартные растворы определяемого вещества различных концентраций, проводят фотометрическую реакцию и одновременно готовят холостой раствор (не содержащий определяемое вещество). Подбирают кювету так, чтобы оптическая плотность раствора с наименьшей концентрацией была не менее 0,05...0,1, а с самой высокой не более 0,8... 1,0 и толщина поглощающего слоя $l < 5$ см. Наименьшая ошибка при значении $A = 0,434$; наибольшая — если $1,5 < A < 0,01$.

Измеряют оптическую плотность всех растворов. Если график зависимости $A = f(c)$ представляет собой прямую линию, то растворы подчиняются закону Бугера—Ламберта—Бера (полученную прямую используют в качестве градуировочного графика).

- 5 Проведение расчётов по определению концентрации вещества, находящегося в растворе. Существует несколько приёмов фотоэлектрических измерений: метод градуировочного графика; метод молярного коэффициента поглощения; метод добавок; метод дифференциальной фотометрии; метод спектрофотометрического титрования. Чаще всего применяется метод градуировочного графика.
- 6 Проверка результата анализа, оценка его воспроизводимости и выдача окончательного результата с метрологической оценкой.

На практике часто возникает задача определения двух или более компонентов, находящихся в одном растворе. При некоторых условиях, возможно, их одновременное определение без предварительного разделения. В простейшем случае вещества поглощают при разных длинах волн, и анализ смеси сводится к определению каждого компонента в отдельности. Если же спектры веществ перекрываются, то для анализа смеси используют один из методов, основанных на законе аддитивности оптических плотностей. Из них наиболее известен метод Фирордта, заключающийся в измерении оптической плотности смеси при нескольких длинах волн и составлении системы уравнений, включающих неизвестные концентрации компонентов смеси. Применение метода Фирордта требует подчинения растворов обоих компонентов основному закону светопоглощения и предварительного определения молярных коэффициентов поглощения при двух длинах волн.

В спектрофотометрии в отличие от фотометрии исследуют поглощение монохроматического света, т.е. излучения в узком интервале длин волн ($\pm 1—2$ нм). В связи с этим повышается точность определений и снижается предел обнаруживаемых концентраций. Поэтому спектрофотометрический метод особенно пригоден для определений малых количеств веществ. Другим преимуществом является возможность исследования бинарных и

многокомпонентных систем, включая ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра.

Аппаратура для измерения поглощения света. Прибор для измерения светопоглощения должен выполнять две основные задачи:

- 3 разложение полихроматического света и выделение нужного интервала длин волн;
- 4 измерение поглощения света веществом.

Каждый спектральный прибор включает: источник излучения, устройство для выделения нужного интервала длин волн (монохроматор или светофильтр), кюветное отделение, детектор, преобразователь сигнала, индикатор сигнала. Порядок расположения узлов может быть разным (рис. 5.3).

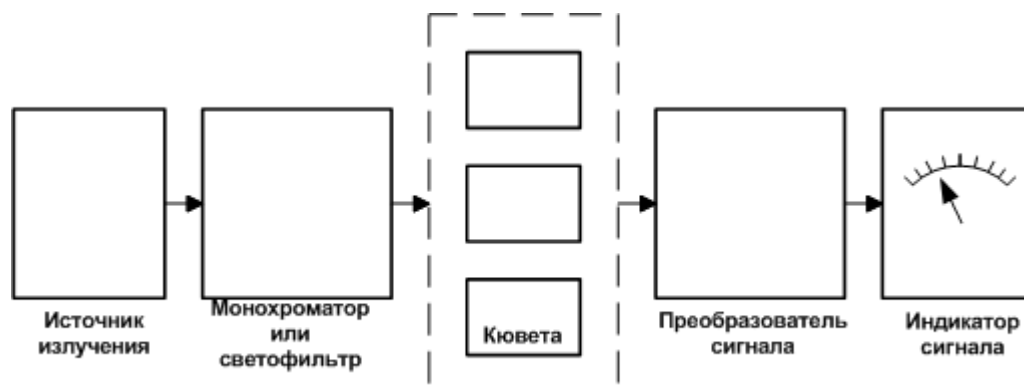


Рис. 5.3-Основные узлы абсорбционных приборов

Источники. В молекулярной абсорбционной спектроскопии в качестве источника в основном используют лампы накаливания, испускающие непрерывное излучение. В УФ-области применяют водородные, дейтериевые, ксеноновые лампы, излучающие свет с длинами волн не менее 350 нм. Это газоразрядные трубки, представляющие собой баллоны из кварца, заполненные газом под высоким давлением. В результате электроразряда молекулы газа возбуждаются и возвращаются в исходное состояние, испуская непрерывный спектр. В ближней УФ, видимой и ближней ИК-областях (350...3000 нм) применяют вольфрамовые лампы, штифты Нернста, галогено-вые лампы, нихромовые излучатели, глобаторы, лазеры.

Монохроматоры и светофильтры. В зависимости от способа монохроматизации различают два класса абсорбционных приборов: фотометры и спектрофотометры. В фотометрах используют светофильтры, в спектрофотометрах — призмы и дифракционные решетки.

Кюветы. В абсорбционной спектроскопии измеряют не абсолютные значения оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения, оптическая плотность которого принята за нуль. Кювету с исследуемым раствором называют рабочей, а с раствором сравнения — кюветой сравнения. Кюветы должны быть прозрачны в

области спектра, в которой ведётся измерение оптической плотности. Для работы в видимой области кюветы изготавливают из стекла, а в ультрафиолетовой — из кварца.

Детекторы. Для приёма сигнала в видимой и УФ-областях обычно применяют сурьмяно-цезиевый (180...650 нм) и кислородно-цезиевый (600... 1100 нм) фотоэлементы, а также фотоумножители.

К этим основным узлам следует добавить оптическую систему, состоящую из линз, зеркал и призм. Они служат для создания параллельного пучка света, изменения его направления. Для уравнивания световых потоков служат диафрагмы, оптические клинья.

Фотоэлектроколориметры (ФЭК) имеют простую конструкцию и пригодны для измерения концентраций веществ в видимой и ближней УФ-области. Спектрофотометры имеют более сложную конструкцию, их применяют для получения спектров поглощения и для измерения концентраций веществ. Оптические детали изготавливают из кварца, что позволяет измерить светопоглощение в видимой и УФ-области.

В зависимости от способа измерения различают одно- и двухлучевые приборы, от способа регистрации — регистрирующие и нерегистрирующие.

В двухлучевых приборах излучение от источника разделяется на два потока. Один из них проходит через исследуемый раствор, другой — через раствор сравнения. Оба оптических пути должны быть идентичны; для этого прибор снабжён двумя идентичными наборами светофильтров, детекторов, зеркал и линз. В современных приборах стремятся заменить пару деталей (например, детекторов) одной. Для регистрации сигнала, как правило, используют компенсационную схему, основанную на уравнивании фототоков регулированием щели.

Двухлучевые спектрофотометры построены по тому же принципу, что и фотоэлектроколориметры, но схемы их более сложны. К ним относятся SPECORD 250, СПЕККОЛ 2000 и др.

В однолучевых приборах излучение от источника проходит только через кювету сравнения или кювету с исследуемым раствором поочередно (например, SPECORD 40, СФ-46).

Однолучевой спектрофотометр СФ-46 (рис. 5.4) со встроенной микропроцессорной системой предназначен для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности жидкостей и твёрдых веществ в области 190...1100 нм. Диспергирующим элементом для сканирования излучения по длине волны служит дифракционная решётка. Источниками сплошного излучения, обеспечивающими работу прибора в широком диапазоне длин волн, служат дейтериевая лампа (область 186...350 нм) и лампа накаливания (320... 1100 нм). Приёмниками излучения (болотметрами) служат соответственно сурьмяно-цезиевый (в области 186...650 нм) и кислородно-цезиевый (в области 600... 1100 нм) фотоэлементы.

Кроме первичных оптических характеристик исследуемых веществ (коэффициента пропускания и оптической плотности), конструкция спектрофотометра СФ-46 позволяет определить концентрацию анализируемых веществ (с помощью микропроцессорной системы), а также скорость изменения оптической плотности, что важно для изучения кинетики химических реакций в растворах.

Типы приборов, используемых для фотометрических измерений приведены в табл.5.1.

Метод УФ-спектрофотометрии основан на определении веществ по собственному поглощению света. Многие органические соединения, растворённые в том или ином растворителе, характеризуются способностью поглощать УФ-лучи. Анализ проводят без предварительной обработки исследуемого раствора, он основан только на собственном поглощении определяемых веществ. При таких определениях достигается довольно высокая чувствительность (0,2...0,5 мкг/см³). В качестве растворителей используют воду, этилен, гексан, гептан, изооктан и др. Очень важно, чтобы растворитель не содержал примесей, поглощающих в той же области, что и исследуемые вещества. Измерения светопоглощения проводят главным образом в диапазоне 220...370 нм. При более низких значениях длин волн сильнее сказывается влияние посторонних веществ.

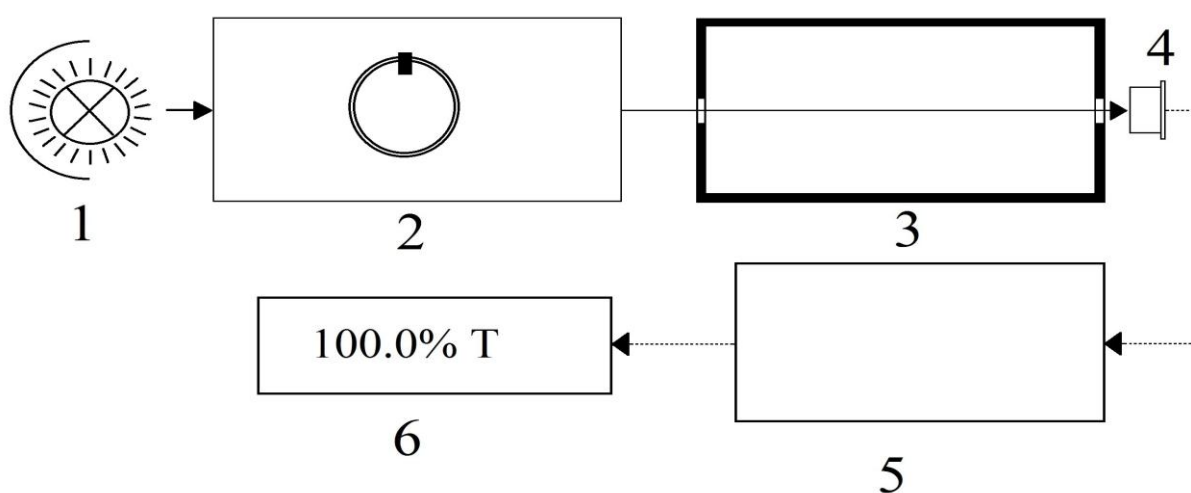
Таблица 5.1-Типы приборов, используемых для фотометрических измерений

Наименование и тип прибора	Спектральный диапазон
Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2	315... 980 нм
Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2МП	315... 990 нм
Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-3	315... 990 нм
Спектрофотометр СФ-2000	190... 1100 нм
Спектрофотометр SPECORD 250	190... 1100 нм
Спектрофотометр SPEKOL 2000	190... 1100 нм
Спектрофотометр SPECORD 40	190... 1100 нм
ИКС-25	4000... 250 см ⁻¹
ИКС-29	4000... 400 см ⁻¹
Флюорат-02	Универсальный

Схема лабораторной установки

Спектрофотометр состоит из следующих основных частей (рис. 5.4)

- галогенная лампа как источник света;
- монохроматор для выделения спектрального диапазона требуемых длин волн;
- кюветное отделение, служащее для размещения проб и калибровочных растворов;
- детектор для регистрации света и преобразования его в электрический сигнал;
- электроника, обеспечивающая проведение измерений и управление работой прибора;
- индикатор для отображения результатов измерений и вспомогательной информации.



1-Источник света; 2-Монохроматор; 3-Кюветное отделение; 4-Детектор;
5-Электронная схема; 6-Индикатор.

Рисунок 5.4 - Функциональная схема спектрофотометра

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока Φ_0 , прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и светового потока Φ , прошедшего через исследуемую среду. Световые потоки Φ_0 и Φ преобразуются фотоприемником в электрические сигналы U_0 , U . Также измеряется U_t – сигнал от неосвещенного приемника. По величине этих сигналов микропроцессором спектрофотометра рассчитывается и отображается на дисплее результат измерения в виде коэффициента пропускания, оптической плотности или концентрации в зависимости от выбранного режима измерения.

Задание

- 1 Определить коэффициент пропускания τ , %;
- 2 Определить оптическую плотность A ;
- 3 Определить концентрацию железа в исследуемой воде (C), мг/л.

Проведение опыта

1 Описание кнопок

На рисунке 5.5 изображена панель управления прибора. Пользователь может производить все операции путем нажатия соответствующих клавиш и видеть все результаты на ЖК-дисплее.

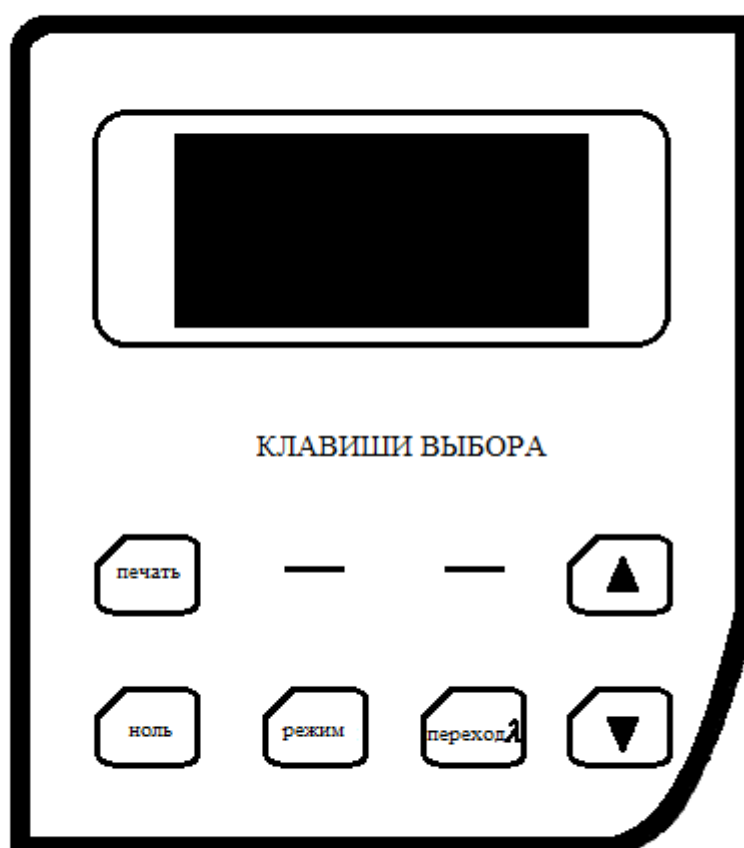


Рисунок 5.5- Панель управления спектрофотометра ПЭ-5400В.

«ПЕРЕХОД λ »	Установка длины волны;
«РЕЖИМ»	Режим работы;
«НОЛЬ»	Обнуление (установка 0%Т и 0 А и компенсации темного тока);
«ПЕЧАТЬ»	Печать результатов работы;

«↑», «↓»

Клавиши прокрутки для выбора значения/функции;

«←»

Клавиши выбора действия;

Варианты действий появляются в нижней части дисплея. Позиции клавиш соответствует позиции вариантов действий, обозначенных на дисплее.

2 Включение спектрофотометра

Включить спектрофотометр с помощью сетевого выключателя, расположенного на задней панели прибора.

На дисплее начинает отображаться ход процедуры самотестирования.

При завершении самотестирования на дисплее отображается главное меню (Рис. 5.6).

Внимание: Во время выполнения самотестирования кюветное отделение прибора должно быть пустым. В это время также не следует открывать крышку кюветного отделения.

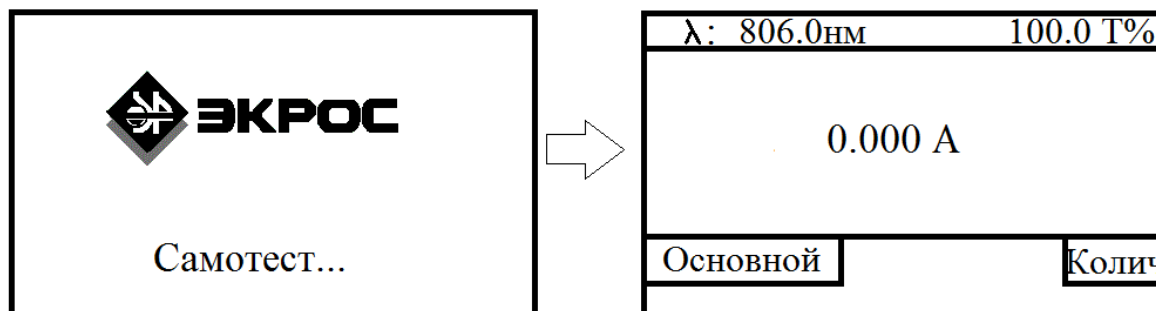


Рисунок 5.6-Главное меню

3 Основные функции

3.1 Установка длины волны

Нажмите кнопку «ПЕРЕХОД λ » для перехода в меню установки длины волны. Далее нажимайте кнопки «↑» или «↓» для выбора требуемой длины волны, затем нажмите **OK** (F1) для подтверждения операции. После того, как длина волны была изменена, прибор автоматически возвращается в главное меню. Если вы не хотите изменять длину волны, нажмите кнопку (F2) для отмены изменений и возврата в главное меню. (Рис. 5.7)

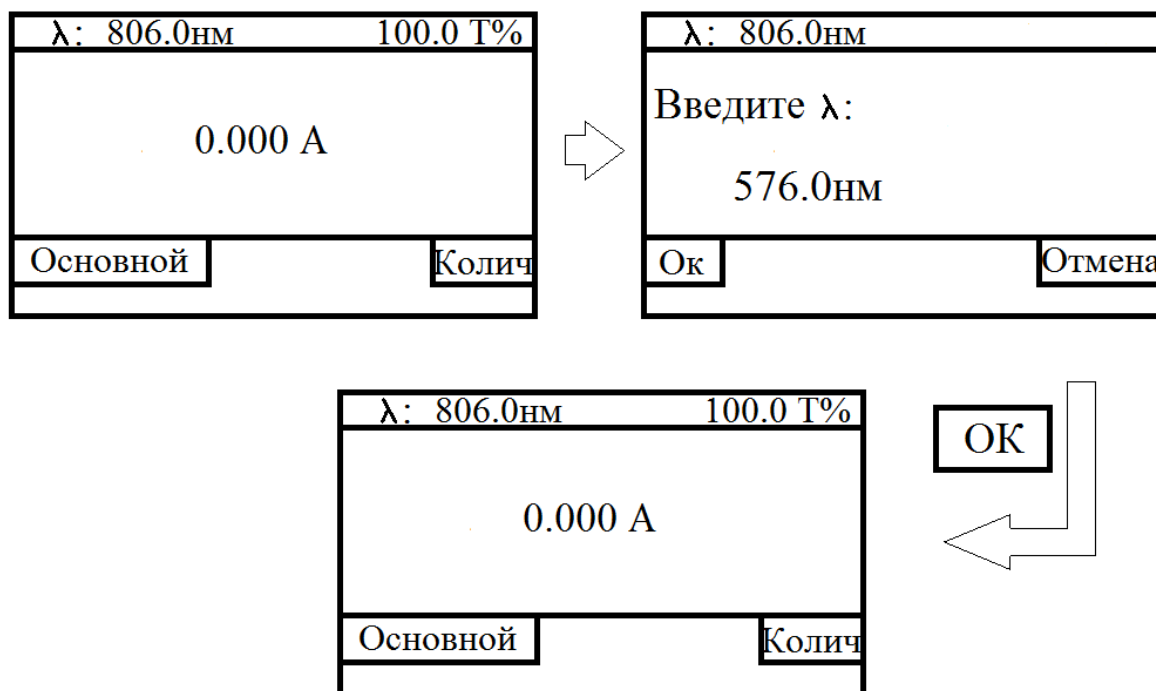


Рисунок 5.7-Установка длины волны

Внимание: после изменения длины волны прибор автоматически выполняет процедуру обнуления, поэтому рекомендуется предварительно поместить в рабочую зону кювету с раствором сравнения. В противном случае в дальнейшем будет необходимо выполнить обнуление с помощью кнопки «НОЛЬ».

3.2 Установка 0А/100%Т (обнуление)

Поместите кювету с раствором сравнения на пути светового пучка и нажмите кнопку «НОЛЬ» для установки 0А/100%Т (Рис. 5.8).

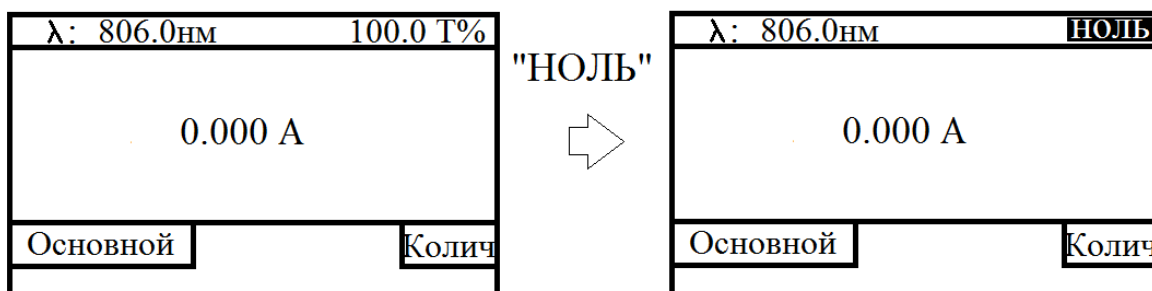


Рисунок 5.8-Установка 0А/100%Т

3.3 Режимы работы и параметры

Нажмите клавишу «РЕЖИМ» для перехода в меню выбора параметров и режимов, используйте клавиши «↑» и «↓» для выбора нужной функции, затем нажмите кнопку **ОК** (F1) для перехода в соответствующий режим или изменения выбранного параметра (Рис.5.9).

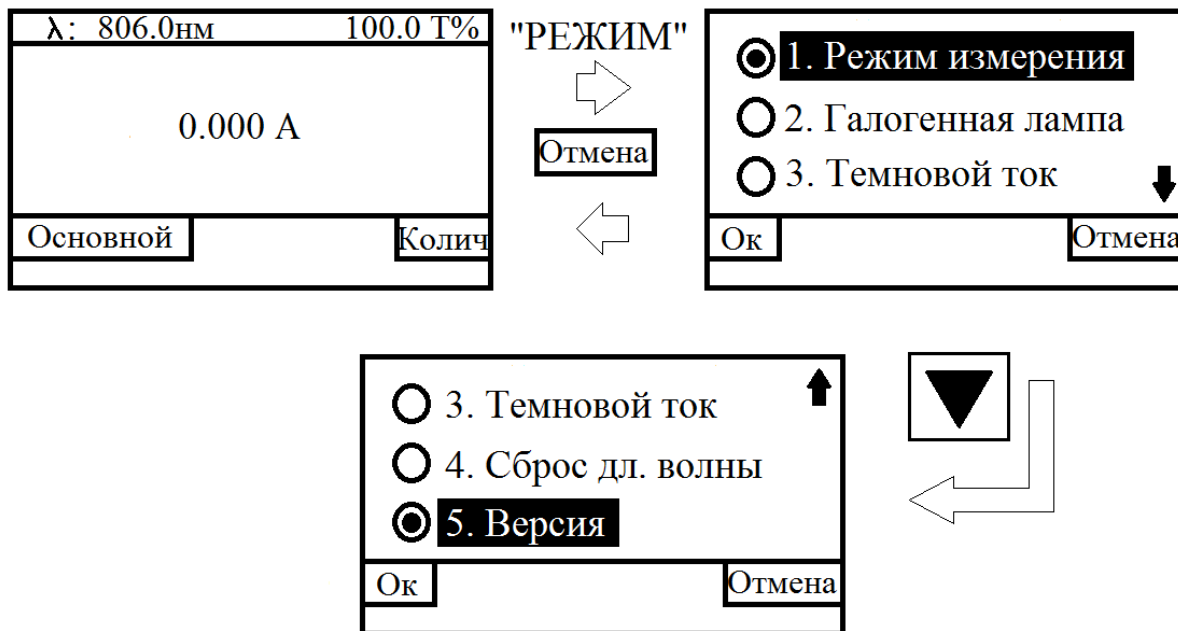


Рисунок 5.9-Режимы работы

3.4 Режим измерения

Установите курсор на пункт меню «Режим измерения» и нажмите **ОК** (F1), появится меню выбора режимов отображения результатов измерений (Рис. 5.10).

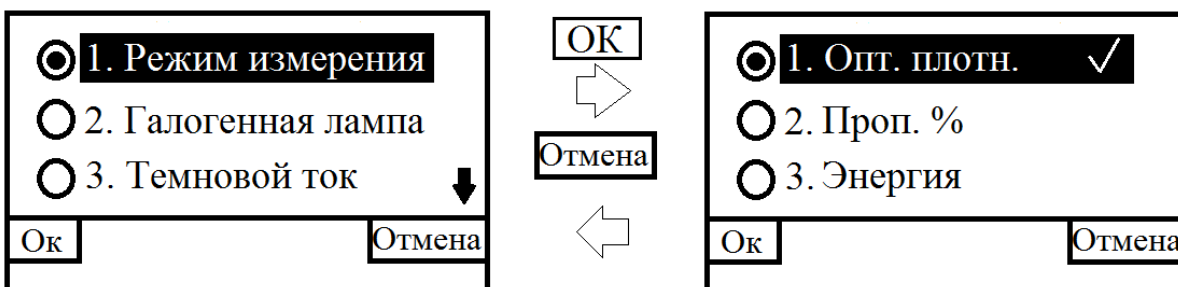


Рисунок 5.10-Режим измерения

С помощью клавиш прокрутки «↑» и «↓» выберите нужный режим и нажмите кнопку (F1) **ОК** для подтверждения выбора.

При подтверждении напротив выбранного режима появляется символ « ✓ », при нажатии кнопки (F2) **Отмена** происходит возврат в предыдущее меню.

3.5 Галогенная лампа

Установите курсор на пункт меню «Галогенная лампа» и нажмите **ОК** (F1), появится меню управления галогенной лампой (Рис. 5.11).

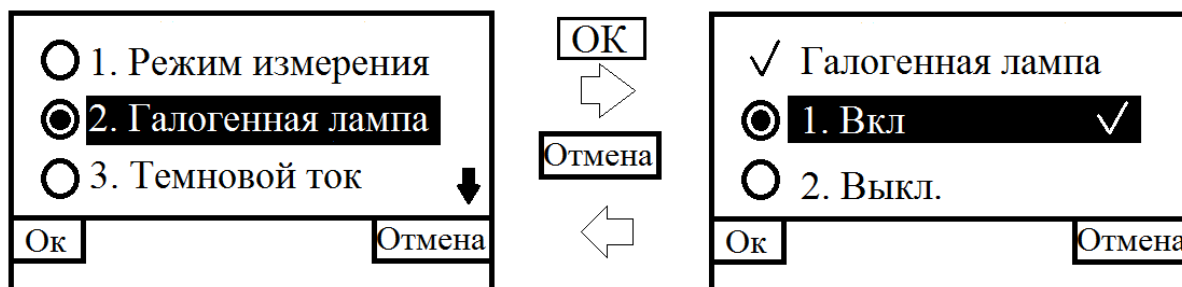


Рисунок 5.11-Управление галогенной лампой

Выберите необходимый режим работы галогенной лампы и нажмите **ОК** (F1) для подтверждения выбора, или нажмите **Отмена** (F2) для возврата в предыдущее меню.

3.6 Темновой ток

Эту функцию следует использовать при изменении условий окружающей среды. Установите курсор на пункт меню «Темновой ток» и нажмите **ОК** (F1), прибор выполнит компенсацию темнового тока и вернется в меню выбора режимов и параметров (Рис. 5.12). Для возврата в предыдущее меню нажмите кнопку **Отмена** (F2).

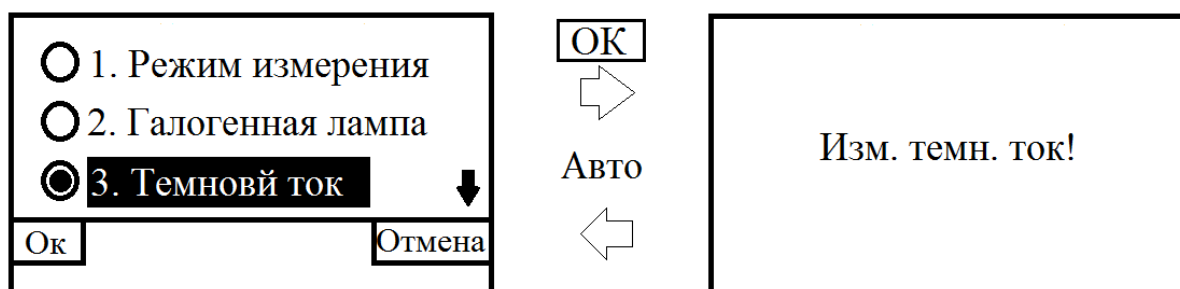


Рисунок 5.12- Компенсация темнового тока

3.7 Перестановка длин волн

Установите курсор на пункт меню «Сброс дл. волны» и нажмите **OK** (F1), прибор начинает калибровку шкалы длин волн (Рис. 5.13) после чего автоматически возвращается в предыдущее меню.

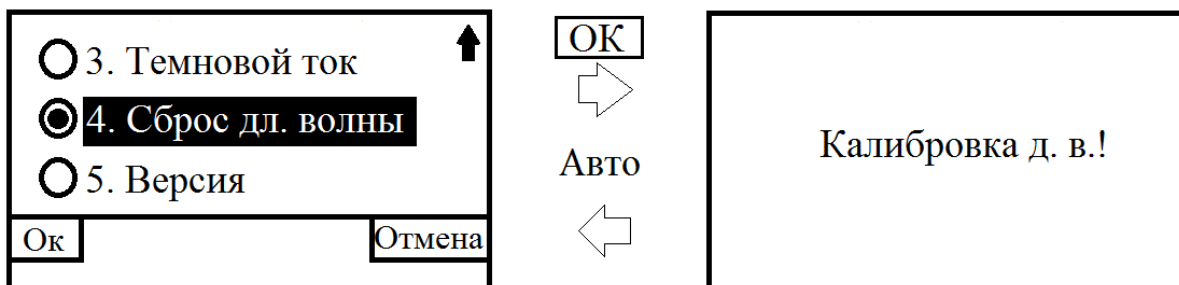


Рисунок 5.13-Калибровка длин волн

3.8 Версия

Установите курсор на пункт меню «Версия» и нажмите (F1), **OK** а дисплее отобразится модель прибора, а также версия программного и аппаратного обеспечения (Рис. 5.14). Для возврата в предыдущее меню нажмите любую клавишу.

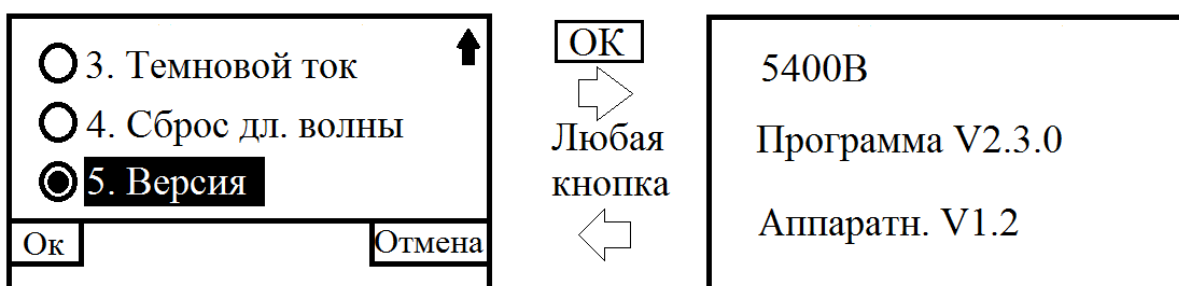


Рисунок 5.14-Версия

4 Общие положения при измерениях

- используемые для измерений кюветы, имеющие одинаковую рабочую длину, должны иметь одинаковое пропускание при заполнении одним раствором;
- рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираться спиртоэфирной смесью;
- при установке кювет в кюветодержатель нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей (ниже уровня жидкости в кювете);

- наличие загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях кюветы приводит к получению неверных результатов измерений;
- жидкость наливается в кюветы по риску или примерно на $\frac{3}{4}$ высоты кюветы, если риска отсутствует, т.к. в противном случае наблюдается затекание жидкости по углам, что создает впечатление протекания кюветы;
- рекомендуется закрывать кюветы крышками

5 Подготовка кювет

5.1 Подготовка кювет с раствором сравнения

Раствор сравнения (холостой раствор, контрольный раствор) – раствор, по отношению к которому производятся измерения.

Промойте кювету дистиллированной водой или растворителем. Наполнив чистую кювету дистиллированной водой или другим растворителем, являющимся раствором сравнения, протрите кювету с наружной стороны салфеткой, чтобы удалить отпечатки пальцев или капельки жидкости.

5.2 Подготовка кюветы с исследуемым раствором

Промойте вторую чистую кювету изнутри небольшим количеством исследуемого раствора для анализа. Наполните кювету исследуемым раствором и оботрите ее салфеткой снаружи.

6 Определение коэффициента пропускания и оптической плотности

6.1 Переход в основной режим

В спектрофотометре ПЭ-5400В, реализованы два режима работы: «Основной» и «Количественный». Определение коэффициента пропускания и оптической плотности производится в основном режиме.

Сначала установите требуемую длину волны (см. п.3.1). Ручкой для перемещения кюветодержателя подведите кювету с раствором сравнения в рабочую зону и нажмите кнопку «Основной» (F1). После автоматического выполнения обнуления, прибор переходит в основной режим работы (Рис. 5.15).

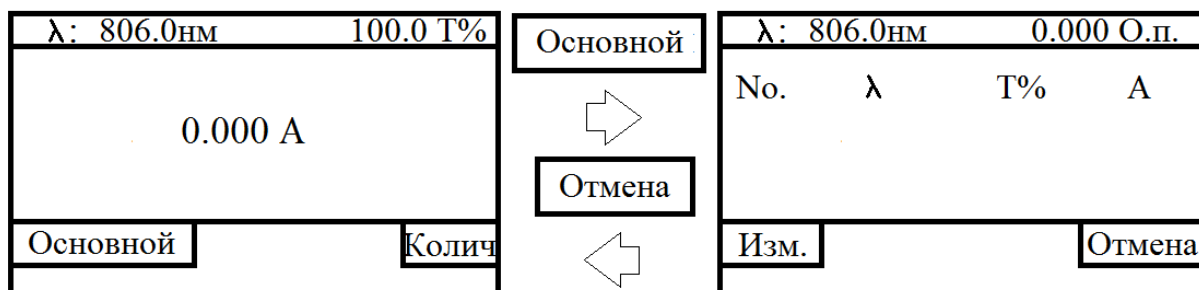


Рисунок 5.15-Переход в основной режим работы

6.2 Измерение

Подведите в рабочую зону кювету с исследуемым раствором и нажмите кнопку **Изм.** (F1) для проведения измерения. Результаты измерения отобразятся на дисплее, а образцу автоматически будет присвоен номер (Рис. 5.16).

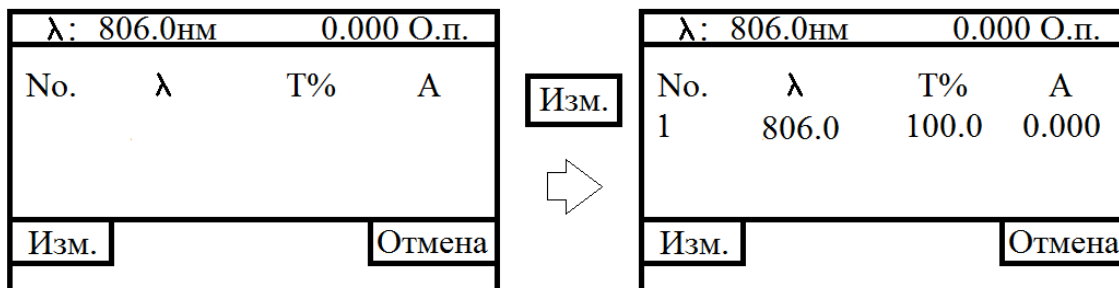


Рисунок 5.16-Проведение измерений

Повторяйте указанные действия для проведения измерений других образцов, результаты будут нумероваться в порядке увеличения.

В памяти прибора может храниться до 200 измерений, по три измерения на экране. Для выбора нужной строки используйте клавиши прокрутки «↑» и «↓».

При необходимости сменить длину волны и выполнить обнуление, нужно использовать кнопки «**ПЕРЕХОД λ**» и «**НОЛЬ**».

Для возврата в главное меню нажмите кнопку (F2) **Отмена**.

6.3 Печать и удаление результатов измерений

Нажмите кнопку «**ПЕЧАТЬ**», на дисплее отобразится меню печати и удаления результатов измерения (Рис. 5.17).



Рисунок 5.17-Меню печати и удаления

Установите маркер на необходимый Вам пункт, затем нажмите **OK** (F1) для подтверждения.

Пункт 1 означает печать и удаление всех данных после печати.

Пункт 2 означает, что все данные будут удалены из памяти прибора без печати.

Пункт 3 означает возврат в предыдущее меню, без совершения каких-либо операций с данными, для этого также можно нажать кнопку **Отмена** (F2).

7 Определение концентрации растворов

Измерения значений концентрации неизвестных проб производится в количественном режиме по градуировочному уравнению $C=K*A+B$, где C – концентрация, A – оптическая плотность, K и B – коэффициенты.

7.1 Переход в количественный режим

Находясь в главном меню, нажмите кнопку **Колич** (F2) для перехода в количественный режим. Вы можете выбрать одну из трех операций (Рис. 5.18): создание, загрузка или удаление из памяти прибора градуировочной кривой.

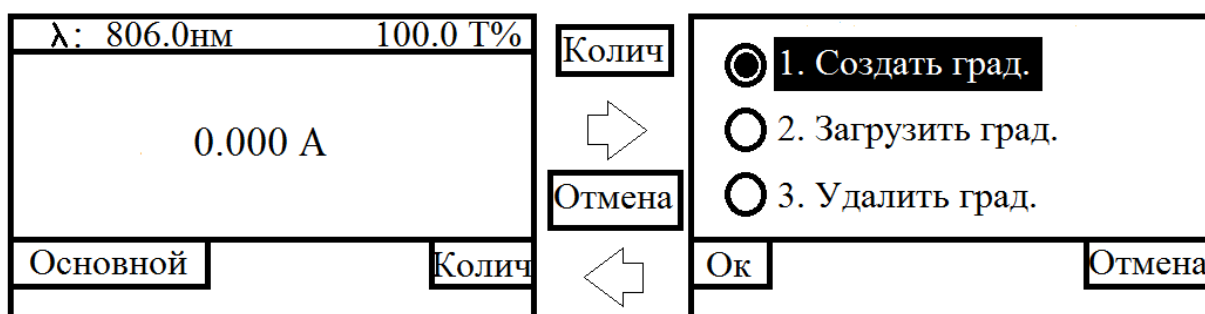


Рисунок 5.18-Меню работы с градуировками

7.2 Создание градуировочной кривой

Используя кнопки прокрутки «↑» и «↓» переместите маркер на первый пункт и нажмите (F1) **OK** подтверждения. Отобразится меню выбора операций построения градуировочной кривой (Рис. 5.19).

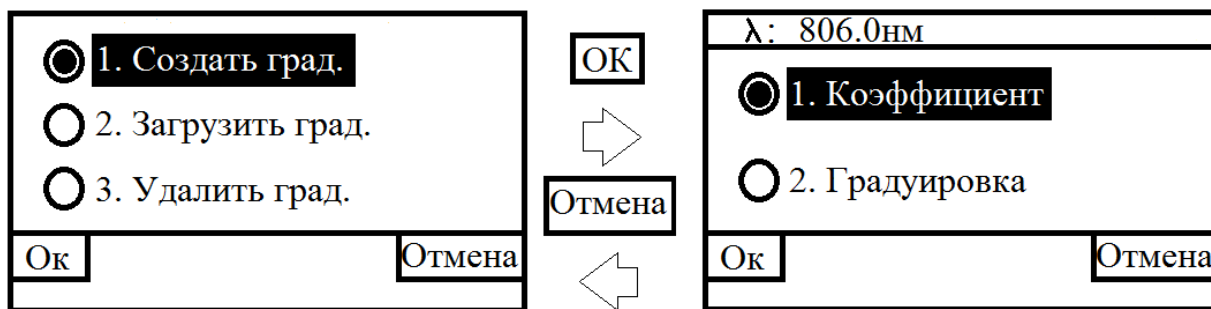


Рисунок 5.19 – Меню построения градуировочной кривой

Если уравнение кривой известно, то можно выбрать пункт «Коэффициент», ввести все необходимые коэффициенты градуировочного уравнения и приступить к измерению неизвестных образцов. Если уравнение неизвестно, то необходимо построить градуировочную кривую с помощью образцовых растворов. Для построения кривой может быть использовано до 9 стандартных образцов.

7.3 Коэффициент

1 Установите курсор на пункт меню «Коэффициент» и нажмите **OK** (F1), на дисплее отобразится меню установки длины волны. (Рис. 5.20).

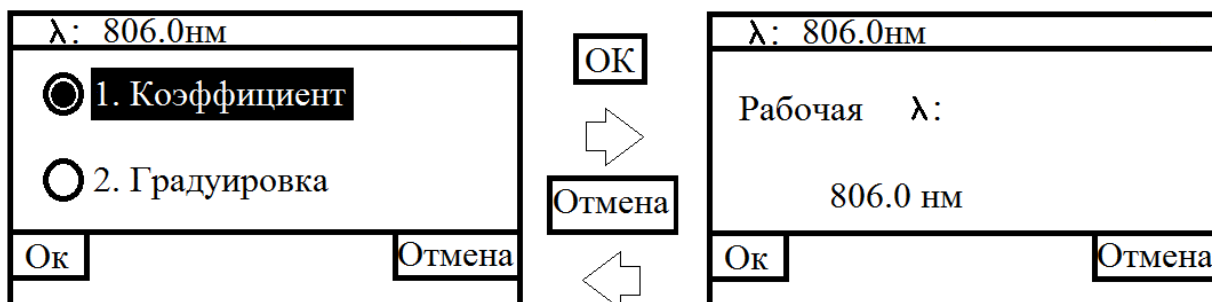


Рисунок 5.20 - Меню установки рабочей длины волны

2 Используя клавиши прокрутки «↑» и «↓» установите необходимое значение длины волны и нажмите **OK** (F1). Появится меню задания коэффициента (Рис. 5.21).

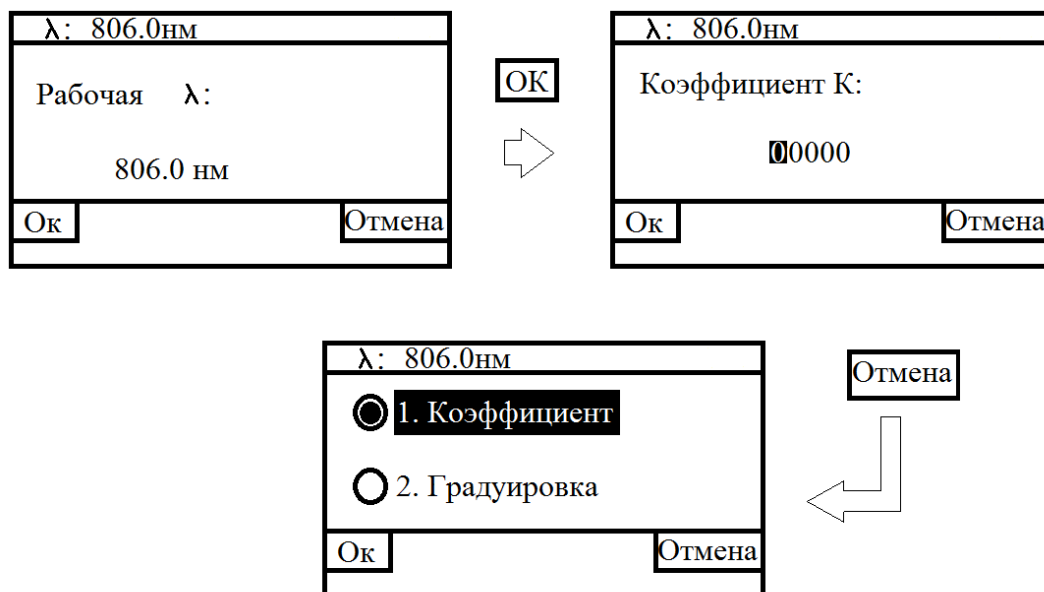


Рисунок 5.21- Меню ввода коэффициента К

7.4 Задание коэффициента К

На экране появляются пять нулей, курсор находится на первом нуле. Используйте клавиши прокрутки «↑» и «↓» для задания первой цифры (0÷9) и нажмите **ОК** (F1) для подтверждения выбора, после чего курсор автоматически переместится на следующую позицию.

Значения позиций со второй по пятую можно также задать в диапазоне 0÷9 и десятичный разделитель. Присвойте значения этим позициям тем же путем, что и первой.

7.5 Задание коэффициента В

Когда последнее число коэффициента **К** будет задано путем нажатия кнопки **ОК** (F1), на дисплее отобразится меню задания коэффициента **В** (Рис. 5.22).

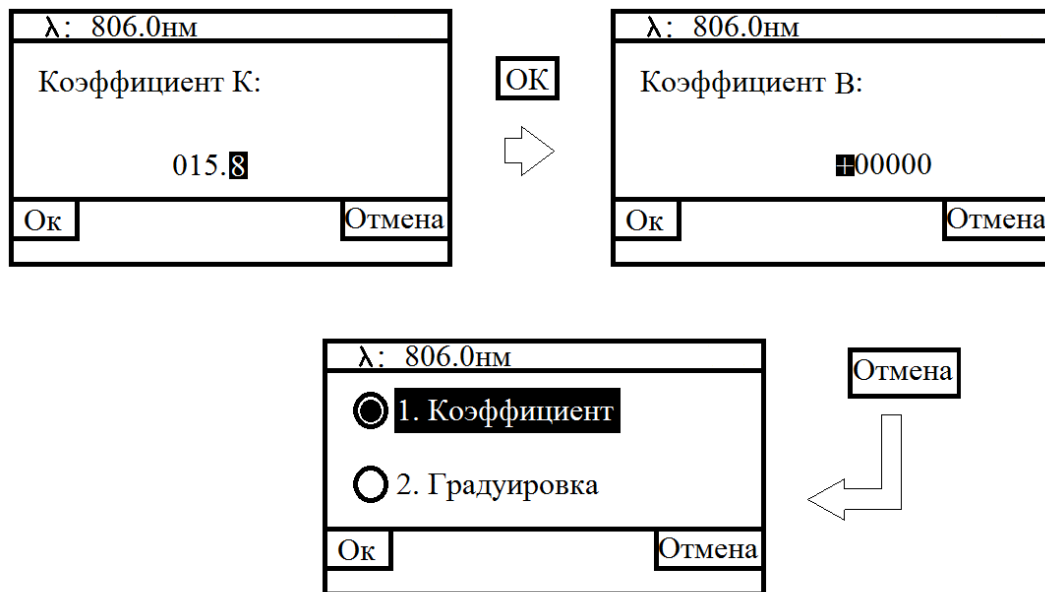


Рисунок 5.22- Меню ввода коэффициента В

Здесь в первой позиции может быть «+» либо «-», все остальные позиции коэффициента **В** задаются так же, как и для коэффициента **К**. После того как последняя позиция будет задана и подтверждена нажатием кнопки **ОК** (F1), на дисплее появится график градуировки (Рис. 5.22).

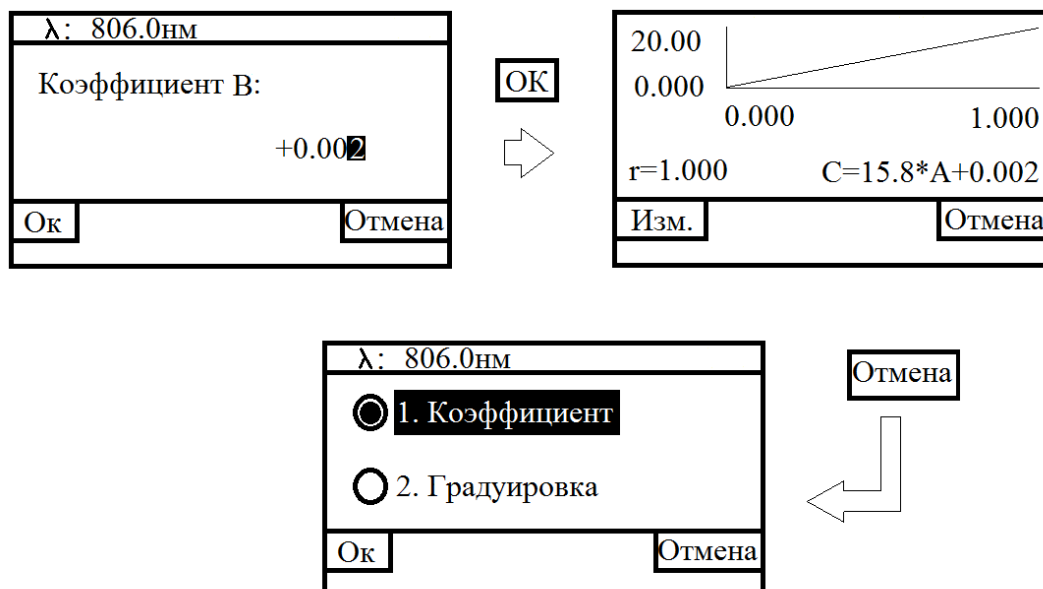


Рисунок 5.23 – График градуировки

7.6 Проведение измерений

Полученную градуировку можно использовать для определения концентрации неизвестных образцов. Для этого необходимо подвести кювету с исследуемым раствором и нажать кнопку **Изм.** (Рис. 5.24).

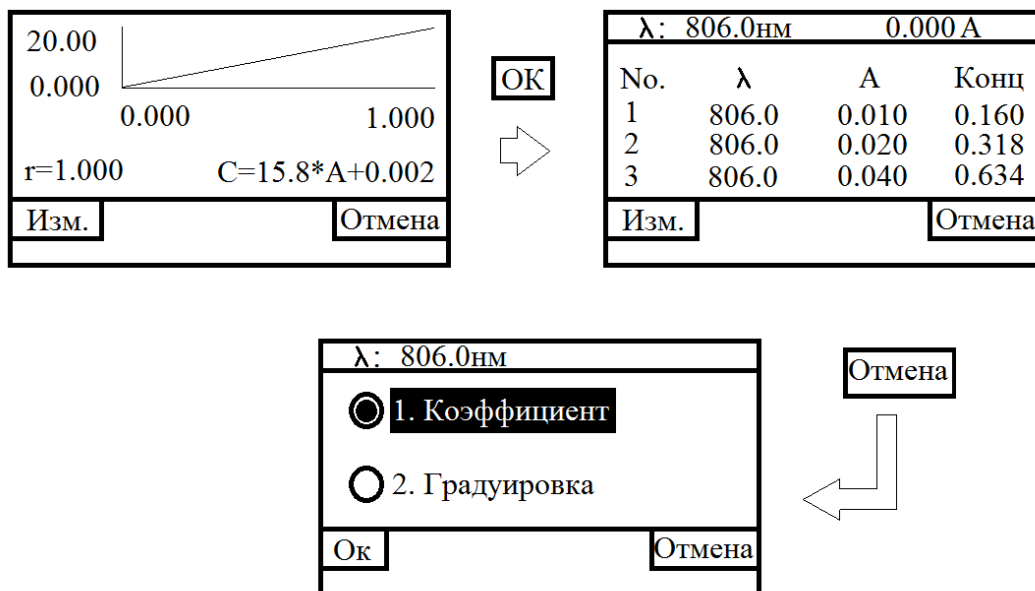


Рисунок 5.24-Проведение измерений

7.7 Печать

Нажмите кнопку **«ПЕЧАТЬ»**, на дисплее отобразится меню печати и удаление результатов измерения (см. п. 6.3).

7.8 Градуировка

В этом режиме можно построить градуировочную кривую с помощью образцовых растворов (до 9 стандартных образцов).

7.9 Измерение раствора сравнения

Установите курсор на пункт меню **«Градуировка»** и нажмите **ОК** (F1). Далее система попросит вставить в кюветное отделение раствор сравнения (Рис. 5.25).

- Поместите кювету сравнения на путь светового пучка и закройте кюветный отсек;
- Нажмите кнопку **«ПЕРЕХОД λ »** для установки нужной длины волны (см. п. 3.1);
- Затем нажмите **ОК** (F1) для выполнения обнуления.

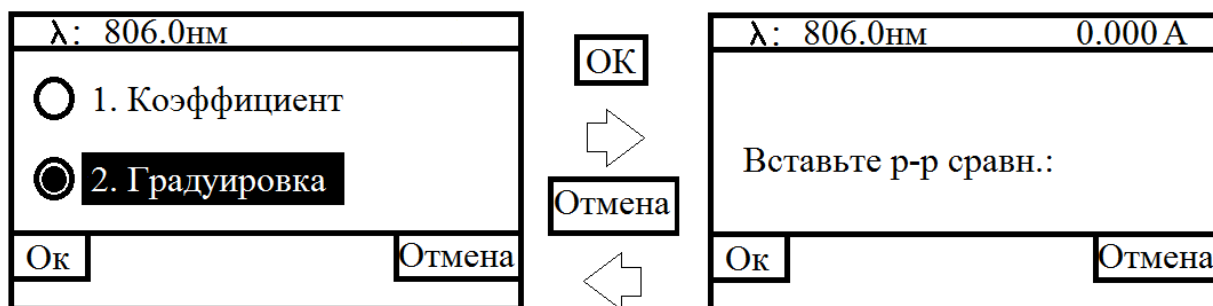


Рисунок 5.25 – Измерение раствора сравнения

7.10 Измерение оптической плотности стандартных растворов

После обнуления система попросит вас вставить в кюветное отделение стандартные растворы. Используйте клавиши прокрутки «↑» и «↓» для введения количества стандартных образцов, которые будут использованы, затем нажмите **ОК** (F1).

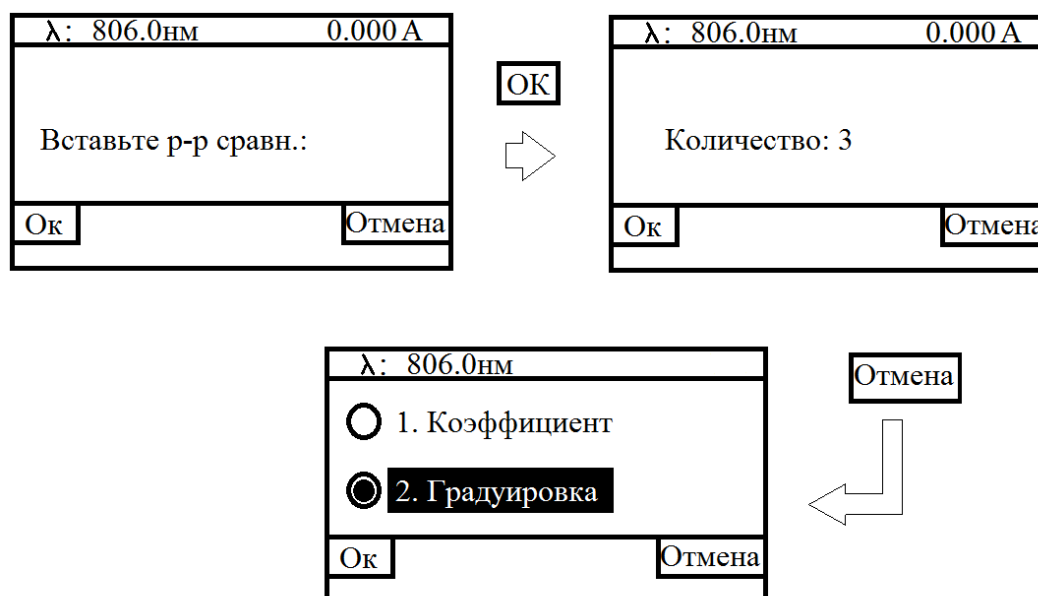


Рисунок 5. 26 - Ввод количества стандартных образцов

7.11 Ввод концентрации и измерение стандартных образцов

Далее необходимо выполнить последовательное измерение оптической плотности стандартных образцов, при этом перед измерением каждого образца нужно ввести значение его концентрации. Процедура ввода значений аналогична процедуре вводов коэффициентов (Рис.5.21). Каждое измерение выполняется автоматически после ввода и подтверждения последней цифры концентрации текущего образца (Рис. 5.27).

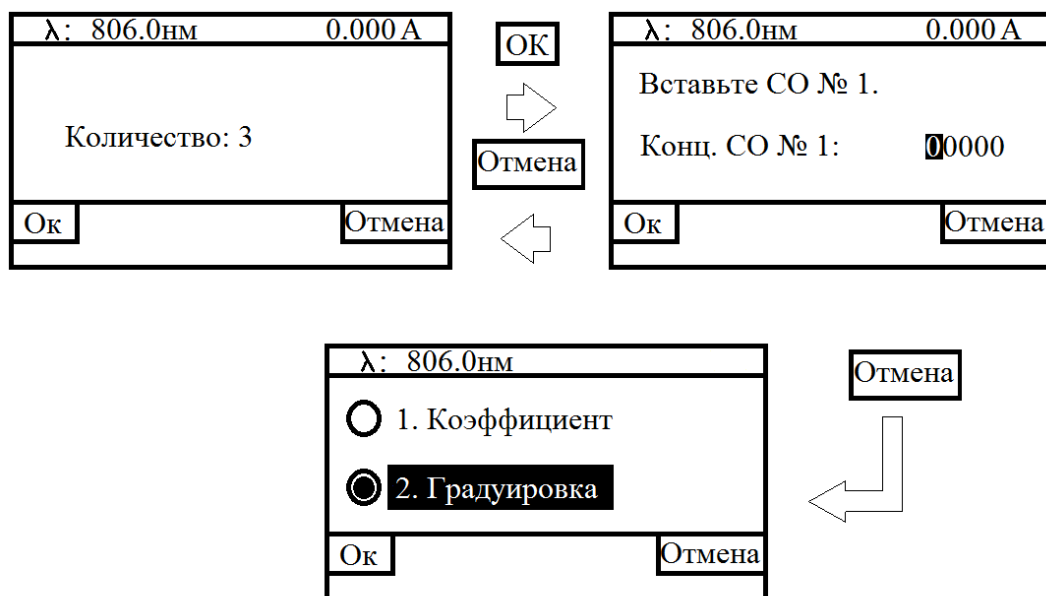


Рисунок 5.27 - Измерение стандартных образцов

7.12 Построение градуировочного графика

После завершения измерения последнего стандартного раствора на дисплее отобразится градуировочный график и будет выведено градуировочное уравнение (Рис. 5.28).

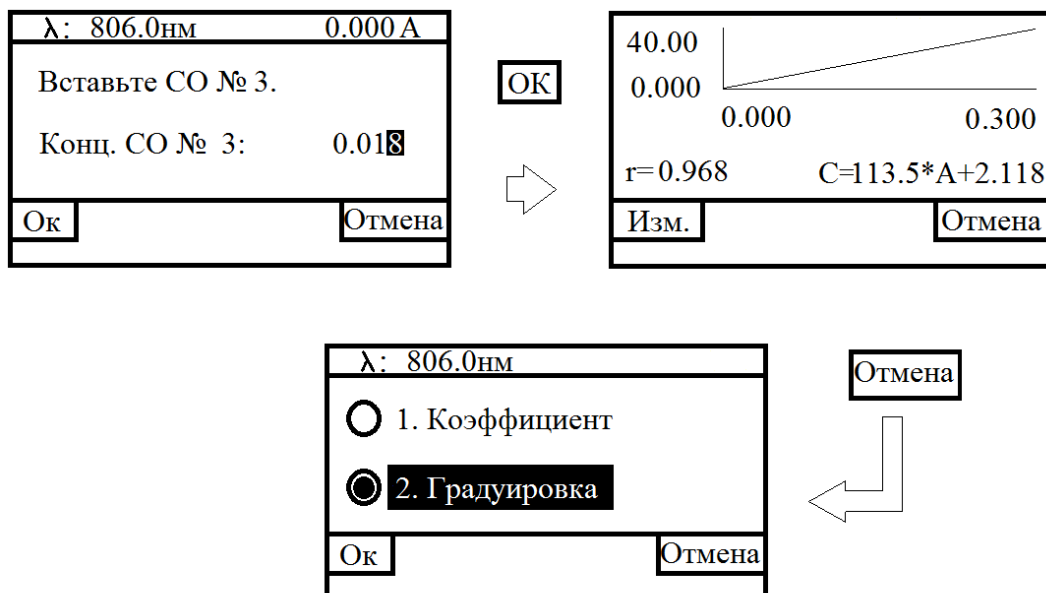


Рисунок 5.28 - Построение графика градуировки

Эти данные будут автоматически сохранены в памяти прибора. В памяти спектрофотометра может быть сохранено до 200 наборов данных.

7.13 Процедура измерения рабочих растворов

Вставьте образец с неизвестной концентрацией в кюветодержатель, закройте кюветный отсек и поместите образец на путь светового пучка. Нажмите клавишу **Изм.** (F1) для проведения измерения (Рис. 5.29).

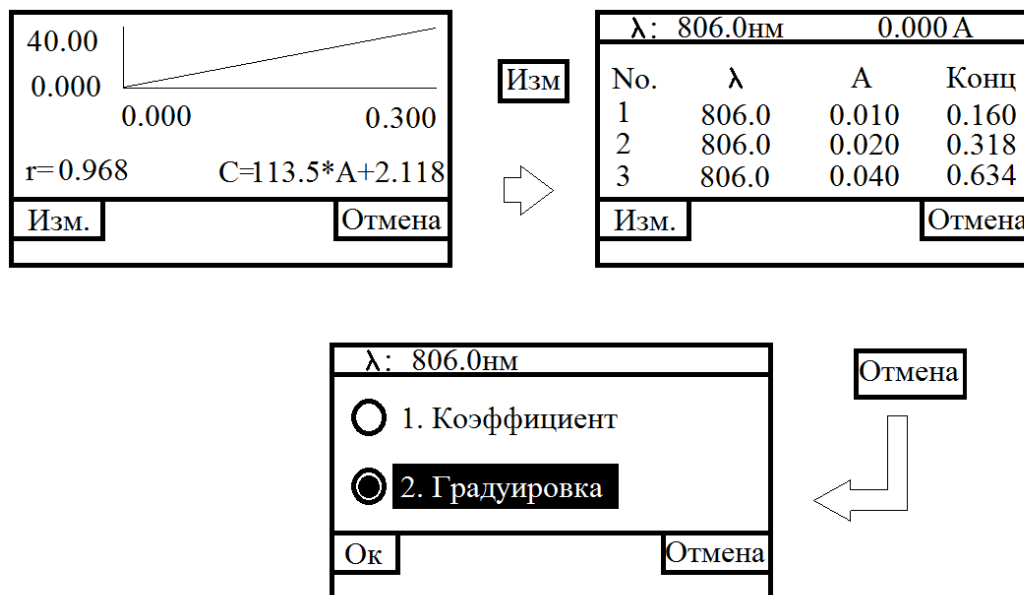


Рисунок 5.29 - Измерение рабочих растворов

7.14 Печать

Для того чтобы распечатать результаты измерений и градуировочный график нажмите кнопку «**Печать**», на дисплее отобразится меню печати и удаления результатов измерения (см. п. 6.3).

7.15 Извлечение нужной градуировки из памяти прибора

Все градуировки, полученные в результате измерений, автоматически сохраняются в памяти прибора.

Из главного меню перейдите в количественный режим (см. п. 7.1). Выберите пункт меню «Загрузить град.» и нажмите **ОК** (F1). на дисплее появится список сохраненных градуировок (Рис. 5.30).

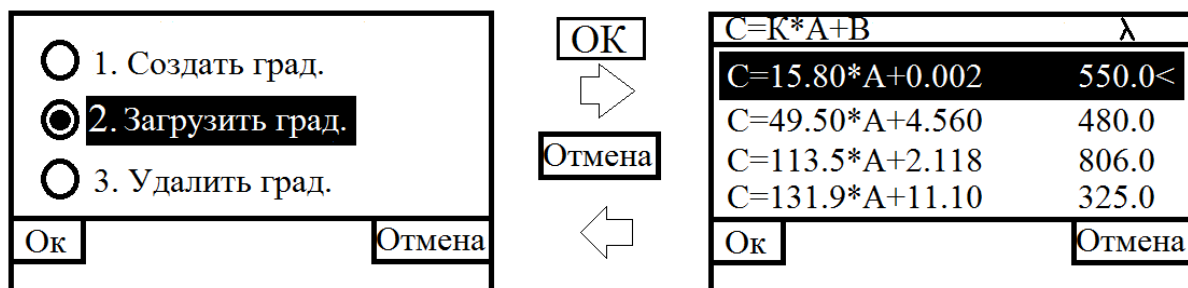
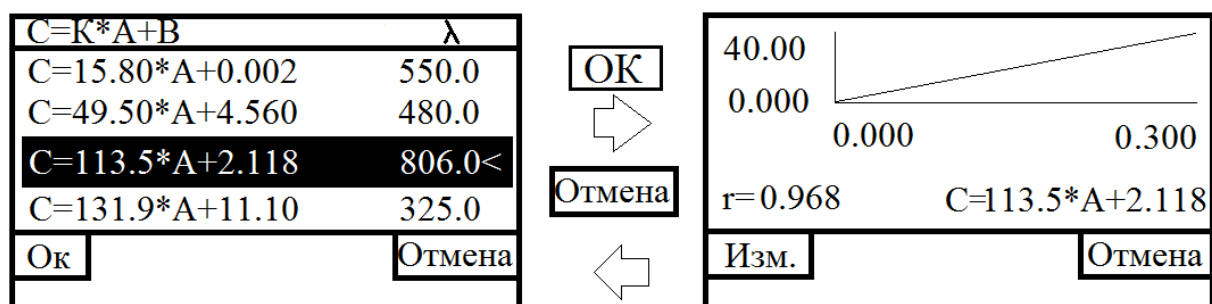


Рисунок 5.30 – Загрузка градуировки

Используя кнопки прокрутки «↑» и «↓» установите маркер на нужное уравнение, затем нажмите **Ок** (F1) для подтверждения выбора. Прибор перейдет в режим измерений по выбранной градуировке (Рис. 5.31).



$\lambda: 806.0 \text{ нм}$		0.000 А	
№.	λ	A	Конц
1	806.0	0.010	0.160
2	806.0	0.020	0.318
3	806.0	0.040	0.634

Изм. Отмена

Изм. Отмена

Рисунок 5.31- Измерение по выбранной градуировке

8.7.2.8 Удаление градуировки из памяти прибора

Используя кнопки прокрутки «↑» и «↓» установите маркер на пункте меню «Удалить град.», затем нажмите **Ок** (F1) для подтверждения выбора, после чего появится список сохраненных градуировок (Рис. 5.32).

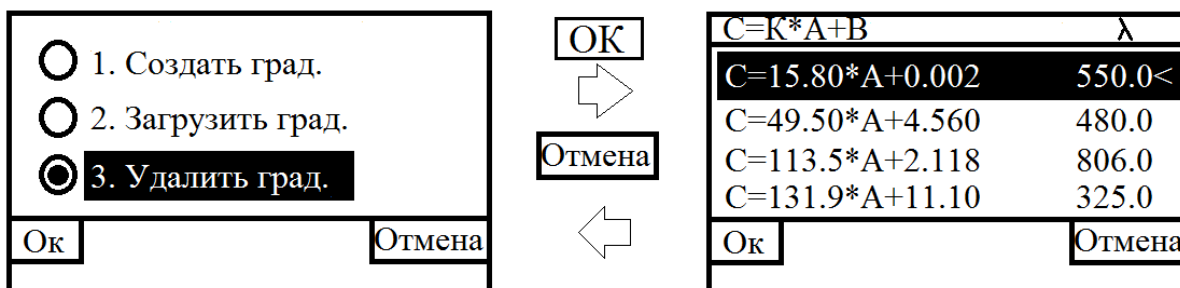


Рисунок 5.32 - Удаление выбранной градуировки

Установите маркер на уровне градуировки, которую требуется удалить, и нажмите **ОК** (F1). Отмеченная градуировка будет удалена, также из памяти прибора будут удалены результаты измерений, произведенных по данной градуировке.

Формулы, используемые при расчетах и обработке результатов измерений

Коэффициент пропускания τ , %, исследуемого раствора определяется как отношение потоков или сигналов по формулам:

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} * 100\% = \frac{U - U_T}{U - U_T} * 100\%$$

Оптическая плотность A , безразмерная величина:

$$A = \lg \frac{l}{\tau} = \lg \frac{U_0 - U_T}{U - U_T}.$$

Концентрация (C):

$$C = K \cdot A + B$$

Расчет концентрации по квадратичной зависимости реализован в поставляемом с прибором программном обеспечении для персонального компьютера.

Стандартные образцы

Реактивы.

1. Сульфосалициловая кислота, 10% - ый раствор, или сульфосалицилат натрия, насыщенный раствор.
2. Аммиак, разбавленный (2:3) раствор.
3. Соляная кислота, разбавленная (3:2)

Анализируемый раствор должен содержать в 10 мл от 1 до 10 мкг железа. Более концентрированные растворы предварительно растворяют в мерной колбе так, чтобы отобранная аликвотная часть в 10 мл содержало железо в указанных пределах. Раствор должен быть нейтральным или слабокислым. Прибавляют 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты или сульфосалицилата натрия, 5 мл раствора аммиака, перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность при $\lambda = 420 - 430$ нм.

Для определения концентрации железа в воде необходимо подготовить:

1. Стандартный образец с содержанием железа 3 мкг в 10 мл раствора.
2. Стандартный образец с содержанием железа 3 мкг в 10 мл раствора.
3. Стандартный образец с содержанием железа 3 мкг в 10 мл раствора.
4. Дистиллированная вода.

Обработка результатов измерений

- 1 С помощью ГОСТ 2874 -82 и СанПиН 42-128-4690-88 определить ПДК железа в исследуемой воде и сравнить с полученными результатами.
- 2 Построить градуировочный график
- 3 Дать предложения по улучшению экологии в местах отбора и замера качества воды.

Отчет по работе

Отчет по работе должен включать следующие пункты:

- титульный лист.
- наименование и цель работы;
- схему опытной установки;
- таблицу наблюдений;
- обработку результатов опыта;
- выводы по результатам работы.

Контрольные вопросы

- 1 Нормирование качества воды в водоёмах.
- 2 Организация контроля качества воды.
- 3 Отбор проб воды.
- 4 Типы отбираемых проб.
5. Виды проб и виды отбора проб.
- 6 Способы отбора. Устройства для отбора проб воды.
- 7 Подготовка проб к хранению. Транспортирование проб.

Подписи исполнителей

Подписи руководителя

6 Лабораторная работа 4

Определение концентрации диоксида углерода (CO_2), пропана (C_3H_8), сероводорода (H_2S)

Количество аудиторных часов – 4 часа

Количество часов на самостоятельную работу студента - 2 часа

Цель работы

- 1 Закрепление знаний по разделу «Контроль загрязнения атмосферного воздуха».
- 2 Проведение измерений концентрации диоксида углерода (CO_2), пропана (C_3H_8), сероводорода (H_2S) в атмосферном воздухе оптико – акустическим методом.
- 3 Освоить принцип работы газоанализатора АНК АТ-7664М.

Необходимое оборудование и материалы

Газоанализатор АНК А Т-7664М

Устройство прибора

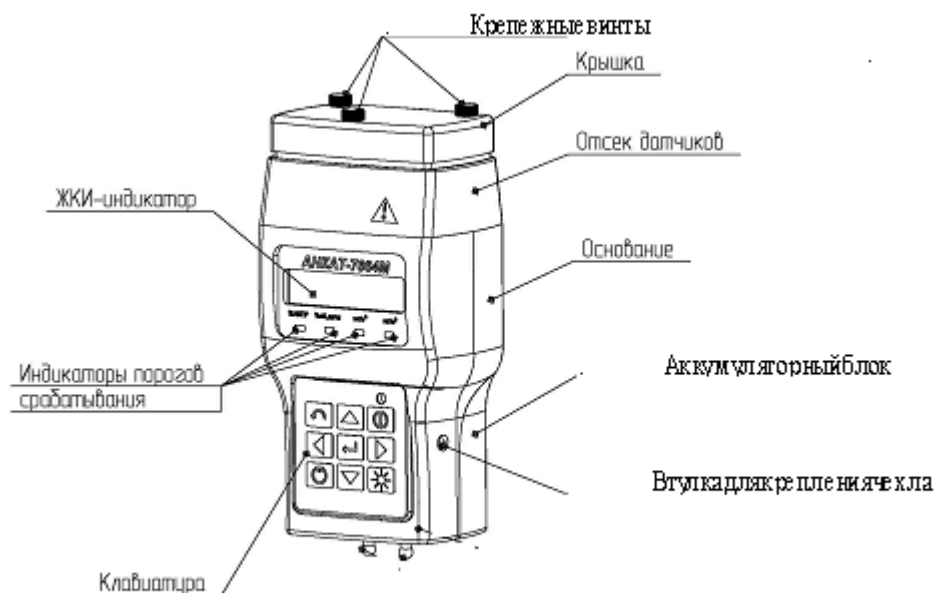


Рисунок 6.1- Газоанализатор АНК А Т-7664М

Конструктивно газоанализатор состоит из:

- 1 основания, внутри которого закреплена измерительная плата;

2 лицевой панели, в верхней части которой расположен экран цифрового индикатора, индикаторы единичные красного цвета – для выдачи аварийной сигнализации и акустическое отверстие.

В нижней части находится пленочная клавиатура. Внизу на торцевой части лицевой панели расположены входной «ВХОД» и выходной «ВЫХОД» штуцеры, а также закрытый заглушкой разъем для подключения ЭВМ поинтерфейсу RS-232 (только для газоанализаторов АНК-7664М 10 ...14). На боковых стенках лицевой панели расположены втулки для крепления чехла;

3 отсека датчиков, в котором находятся датчики на несколько газов в соответствии с исполнением газоанализатора и плата датчиков. Соединение платы с датчиками осуществляется посредством разъемных соединений;

4 аккумуляторного блока, который включает в себя аккумуляторную батарею, состоящую из залитых компаундом платы искрозащиты и подобранных по емкости аккумуляторов типоразмера АА. Аккумуляторный блок соединяется с основанием посредством разъемного соединения и закрепляется при помощи винта, который пломбируется организацией, осуществляющей эксплуатацию газоанализатора.

5 сверху к отсеку датчиков при помощи крепежных винтов присоединяется крышка, закрывающая датчики и участвующая в организации газового тракта для пробы, подаваемой принудительным способом через входной штуцер.

Управление режимами работы, корректировка показания осуществляется при помощи клавиатуры, расположенной на лицевой панели газоанализатора и включающей следующие кнопки:










- | | |
|--|---|
| - Кнопка включения/выключения газоанализатора | «  » |
| - Кнопка перехода между разными экранами | «  » «  » |
| - Кнопка перехода внутри экрана | «  » «  » |
| - Кнопка выхода из различных режимов в режим измерения | «  » |
| - Кнопка включения /выключения побудителя расхода | «  » |
| - Кнопка ввода и заполнения результатов редактирования | «  » |
| - Кнопка включения/выключения экрана | «  » |

Таблица 6.1- Диапазоны измерений газоанализатора АНКAT-7664М

Обозначение измерительного канала	Единица физической величины	Диапазон измерений
ΣCH	%, НКПР	0 - 99
O_2	объёмная доля, %	0 - 30
CO	мг/м^3	0 - 200
H_2S	мг/м^3	0 - 40
NO_2	мг/м^3	0 - 10
SO_2	мг/м^3	0 - 20
H_2S	мг/м^3	0 - 20
CO_2	объёмная доля, %	0 - 10
C_3H_8	%, НКПР	0 - 50
E_x	%, НКПР	0 - 50
CH_4	объёмная доля, %	0 – 4,4

Газоанализаторы АНКAT-7664М предназначены для непрерывного автоматического измерения объёмной доли кислорода (O_2), диоксида углерода (CO_2), пропана (C_3H_8), метана (CH_4), массовой концентрации оксида углерода (CO), сероводорода (H_2S), диоксида азота (NO_2), диоксида серы (SO_2), дозрывоопасных концентраций метана, горючих газов и паров, их смесей (E_x), дозрывоопасных концентраций суммы предельных углеводородов (C_nH_m) в воздухе рабочей зоны, а также сигнализации о превышении концентрацией определяемых компонентов установленных пороговых значений.

Область применения газоанализаторов – контроль содержания вредных веществ, взрывоопасных газов и паров, кислорода в воздухе производственных, административных, жилых помещений и открытых пространств, а также объектов морского транспорта.

Газоанализаторы представляют собой носимые приборы непрерывного действия.

Принцип действия газоанализаторов:

- термохимический по измерительному каналу дозрывоопасных концентраций метана, горючих газов и паров, их смесей;

- оптико-абсорбционный по измерительным каналам дозровоопасных концентраций суммы предельных углеводородов (C_nH_m), объёмной доли диоксида углерода, пропана и метана;
- электрохимический по измерительным каналам объёмной доли кислорода, массовой концентрации оксида углерода, сероводорода, диоксида азота и диоксида серы.

Способ забора пробы диффузионный или принудительный.

Принудительный забор пробы обеспечивается встроенным побудителем расхода или с помощью меха резинового.

6 Теоретические основы метода

Чётких границ между физико-химическими и физическими методами нет. Их часто называют инструментальными. Безусловно, большая роль отводится химическим (титриметрическим и гравиметрическим) методам анализа, которые часто называют классическими и более подробно рассматриваются в курсе «Аналитическая химия».

В данном курсе рассматриваются такие инструментальные методы как:

- 1 спектрофотометрия и фотометрия, позволяющие определять содержание почти всех элементов в воздухе, воде и почве;
- 2 атомно-эмиссионная спектрометрия, эмиссионная фотометрия пламени, применяемые, в основном, для определения металлов (особенно микроэлементов);
- 3 атомно-абсорбционная спектрометрия, всё чаще применяемая для определения микроэлементов;
- 4 флуориметрия, перспективна для определения микроэлементов и органических веществ;
- 5 потенциометрия (ионометрия), применяемая для определения содержания различных ионов (K , Na , Ca^{2+} , Cl , Br , F и др.), pH;
- 6 вольтамперометрия, используемая для определения микроэлементов и органических веществ;
- 7 газожидкостная хроматография, для анализа сложных смесей органических веществ.

6.1 Спектроскопические методы

Спектроскопическими методами анализа называются методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. Различают методы атомной и молекулярной спектроскопии. Методы атомной спектроскопии основаны на явлениях поглощения (например, атомно-абсорбционный) и испускания (например, эмиссионная фотометрия пламени) света свободными атомами, а также их люминесценции (например, атомно-флуоресцентный). Методы оптической молекулярной спектроскопии в зависимости от характера взаимодействия излучения с

исследуемым веществом и способу его измерения делят на: абсорбционную спектроскопию, нефелометрию, турбидиметрию, люминесцентный анализ.

1 Абсорбционная спектроскопия, т.е. анализ по поглощению излучения включает:

- Спектрофотометрический анализ — основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определённой длине волны λ . Эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;
- Фотоколориметрический анализ - основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнении её с интенсивностью окраски стандартного раствора с применением упрощённых способов монохроматизации (светофильтры).

2 Анализ, основанный на использовании рассеяния света взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении света в результате светорассеяния (турбидиметрия).

3 Молекулярный люминесцентный анализ (флуориметрический) основан на измерении интенсивности излучения, испускаемого в результате поглощения фотонов молекулами.

6.1.1 Методы молекулярной спектроскопии

В абсорбционной спектроскопии используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой (традиционно называют спектрофотометрия) и ИК - областях спектра (ИК - спектрометрия). Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400...760 нм. Энергия фотонов в этих областях спектра достаточна для переходов электронов в молекуле с одного энергетического уровня на другой. Основной вклад в изменение энергии молекулы вносит электронный переход, но у молекулы чисто электронный переход не осуществим — он сопровождается изменением колебательной и вращательной энергий. Поэтому молекулярный спектр поглощения состоит из множества спектральных линий. Линии с близкой энергией сливаются в одну полосу поглощения. Возвращаясь в исходное состояние, молекула чаще теряет поглощённую энергию в виде теплоты, реже — в виде излучения. Поскольку возбуждаемых молекул по сравнению с их общим числом мало, выделившаяся теплота не влияет на состояние изучаемой системы.

Методы спектрофотометрии:

Метод УФ-спектрофотометрии основан на определении веществ по собственному поглощению света. Многие органические соединения, растворённые в том или ином растворителе, характеризуются способностью поглощать УФ-лучи. Анализ проводят без предварительной обработки исследуемого раствора, он основан только на собственном

поглощении определяемых веществ. При таких определениях достигается довольно высокая чувствительность ($0,2...0,5 \text{ мкг/см}^3$). В качестве растворителей используют воду, этилен, гексан, гептан, изооктан и др. Очень важно, чтобы растворитель не содержал примесей, поглощающих в той же области, что и исследуемые вещества. Измерения светопоглощения проводят главным образом в диапазоне $220...370 \text{ нм}$. При более низких значениях длин волн сильнее сказывается влияние посторонних веществ. Метод УФ-спектрофотометрии применяют при анализе пестицидов и при контроле вредных веществ (антибиотиков) на предприятиях фармацевтической промышленности на участках сушки и фасовки препаратов, где сопутствующие примеси практически отсутствуют.

Нефелометрия и турбидиметрия. При прохождении света через дисперсные системы (аэрозоли, суспензии, эмульсии) происходит рассеяние или поглощение излучения частицами дисперсной фазы. Это явление положено в основу нефелометрии и турбидиметрии.

Нефелометрический метод основан на измерении интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами. При турбидиметрическом методе анализа измеряют ослабление интенсивности светового потока при прохождении через дисперсную систему. Чувствительность нефелометрических и колориметрических методов примерно одинакова, но первые характеризуются несколько более высокими погрешностями измерений. Отечественная промышленность выпускает нефелометр жидкостной фотоэлектрический с микро-ЭВМ типа НФО и турбидиметр фотоэлектрический УФ.

Инфракрасная спектрометрия. Спектры поглощения в инфракрасной области связаны с изменением колебательного и вращательного энергетического состояния молекул и содержат чрезвычайно специфичную информацию о строении химических соединений и наличии в их молекулах различных функциональных групп. Вследствие этого ИК-спектрометрия стала высокоэффективным методом идентификации органических веществ и расшифровки их структуры. ПК-область спектра — $0,8...200 \text{ мкм}$.

С целью снижения влияния содержащихся в атмосферном воздухе CO_2 и паров воды (интенсивно поглощающих излучение в фундаментальной области спектра $2,5...50 \text{ мкм}$) в ИК-спектрометрах используют двулучевые оптические системы.

В качестве источника излучения применяют глобар и штифт Нернста. Глобар представляет собой стержень из карбида кремния, нагреваемый электрическим током до $1300...1700 \text{ }^\circ\text{C}$, а штифт Нернста в виде полого стержня длиной 3 см изготавливают из оксидов циркония и иттрия.

Ввиду того, что стекло плохо пропускает ПК-лучи, в ИК-спектрометрах используют отражающую, а не пропускающую оптику и применяют монохроматоры с дифракционной решёткой. Многие типы фотоэлементов нечувствительны к электромагнитному излучению с длиной волны более 1 мкм , поэтому ПК-излучение обнаруживают и измеряют по вызываемому

им тепловому эффекту с помощью чувствительной термопары, термометра сопротивления или полупроводниковых и пневматических детекторов.

Пробы, исследуемые методом ИК-спектromетрии, могут быть твёрдыми, жидкими и газообразными. Чаще всего имеют дело с жидкими пробами, кюветы для которых представляют собой две пластины из прозрачного для ИК-излучения материала с очень незначительным зазором между ними. Жидкие пробы вводят в кюветы с помощью шприца, а при использовании разборных кювет пробу наносят на одну из пластин, к которой затем прижимают другую и закрепляют в специальном держателе.

Кюветы для газообразных проб аналогичны жидкостным, но имеют большие размеры поглощающего слоя (5... 10 см). При определении в газе микропримесей торцы стен кюветы заменяют полированными зеркальными поверхностями, многократно отражающими ИК-излучение и тем самым существенно увеличивающими эффективную толщину поглощающего слоя (1... 100 м).

Исследование твёрдых образцов может быть осуществлено наиболее просто путём растворения их в соответствующей жидкости. Для растворения твёрдых органических веществ в практике ИК-спектromетрии применяют тетрахлорметан, хлороформ и сероуглерод.

Твёрдые пробы, нерастворимые в обычных жидких средах, готовят к анализу путём тщательного измельчения с таким расчётом, чтобы размеры частиц не превышали длину волн используемой области ИК-спектра (2.. .3 мкм). Типы приборов для исследований в ИК-области спектра представлены в табл. 5.1.

Флуориметрический метод анализа основан на возбуждении электронных спектров испускания молекул определяемого вещества при внешнем УФ-облучении и измерении интенсивности их фотолюминесценции. Для возникновения явления люминесценции молекулы вещества необходимо перевести из основного состояния в возбуждённое с длительностью его существования, достаточной для осуществления излучательного электронного перехода из возбуждённого состояния в основное.

Флуоресценция - процесс излучательного перехода с низшего возбуждённого синглетного состояния в основное. Длительность этого процесса составляет порядка 10^{-9} ... 10^{-7} с. Энергия фотона, испущенного в результате флуоресценции, ниже, чем энергия поглощённого фотона. Поэтому спектр флуоресценции молекулы находится в области более длинных волн по сравнению с её же спектром поглощения (правило Стокса— Ломмеля).

Видно, что эти спектры зеркально симметричны друг другу. Причина состоит в схожести строения колебательных уровней энергии в основном и возбуждённом состоянии.

Фосфоресценция — свечение, продолжающееся некоторое время и после прекращения возбуждения. Эти явления объясняются неодинаковым

механизмом возвращения возбуждённой молекулы в основное состояние. Длительность процесса фосфоресценции составляет $10^{-3} \dots 10$ с.

В люминесцентном методе анализа зависимость аналитического сигнала (интенсивности люминесценции) от концентрации вещества сложнее, чем в абсорбционном (закон Бугера—Ламберта—Бера). Она зависит от квантового выхода люминесценции Q . Важно отметить, что, в отличие от оптической плотности, интенсивность люминесценции прямо пропорциональна интенсивности источника света. Чем выше интенсивность источника, тем больше и аналитический сигнал.

По сравнению с методом абсорбционной спектроскопии люминесцентный метод характеризуется более широким динамическим диапазоном концентраций, достигающим трёх порядков ($10^{-7} \dots 10^{-4}$ М).

В то же время область линейности градуировочной зависимости в люминесцентном методе невелика. С ростом концентрации (особенно при концентрациях выше 10^{-4} М) градуировочный график заметно отклоняется вниз. Причинами являются эффект концентрационного тушения люминесценции и самопоглощение.

Тушение люминесценции происходит в результате столкновения возбуждённой молекулы с другими молекулами. Самопоглощение состоит в поглощении части испускаемого света слоем люминесцирующего вещества.

Для измерения флуоресценции используют спектрофлуориметры и флуориметры, для измерения фосфоресценции — фосфориметры.

Люминесценцию широко применяют для определения органических веществ (например, витамины, лекарства, наркотики). В неорганическом анализе люминесцентный анализ используют в основном для определения редкоземельных элементов, а также малых количеств примесей в полупроводниковых материалах.

Отечественная промышленность выпускает спектрофотометр Флюорат-02.

6.1.2 Методы атомной спектроскопии

Атомно-эмиссионная спектрометрия. Принцип метода заключается в следующем: атому сообщается энергия обычно посредством соударений с высокотемпературными атомами и молекулами в источнике, где происходит атомизация и возбуждение, которое сводится к электронным переходам внутри атома с более низких уровней на более высокие. Образовавшийся возбуждённый атом может потерять приобретённую энергию в процессе излучения и вернуться в первоначальное состояние. Кроме указанного перехода, возможны и другие переходы с более высоких уровней энергии на более низкие, что приводит к возникновению серии эмиссионных линий одного элемента.

Интенсивность излучения при данной концентрации атомов определённого элемента в источнике пропорциональна температуре источника возбуждения. Однако при более высоких температурах большую

роль начинает играть ионизация; спектр становится более сложным и быстро возрастает эмиссионный фон источника.

Основными достоинствами атомно-эмиссионного метода являются низкие аналитические пределы обнаружения многих элементов, относительно несложное оборудование, хорошая селективность, быстрота выполнения анализа и возможность одновременного многоэлементного определения. Основные ограничения связаны с типом используемого источника возбуждения и неразделенностью процессов атомизации и возбуждения.

Эмиссионная фотометрия пламени. Эмиссионный пламенно-фотометрический анализ основан на изменении интенсивности излучения атомов, возбуждённых в пламени, электрической дуге, искре.

Анализируемый раствор вводят в пламя горелки; при этом первоначально атомы анализируемого вещества, поглощая энергию пламени, возбуждаются, т.е. некоторые электроны их переходят на более удалённые от ядра орбиты. Но затем, в результате обратного перехода электронов, энергия выделяется в виде излучения определённой длины волны. Получающиеся при этом спектры называются *спектрами испускания* или *эмиссионными спектрами*, откуда и название метода — эмиссионная фотометрия пламени.

Эмиссионные спектры в пламени довольно просты и состоят из нескольких спектральных линий, отличающихся характерной для каждого элемента длиной волны. Это позволяет по резонансному излучению различать анализируемые металлы, использовать эти спектры не только для качественного, но и для количественного анализа. Последний основан на том, что в определённом интервале концентрации анализируемого вещества интенсивность излучения атомов пропорциональна содержанию их в растворе, введённом в пламя. Характерную для элемента спектральную линию выделяют с помощью светофильтра, направляют на фотоэлемент, измеряют силу возникшего в нём тока гальванометром и определяют интенсивность излучения. Содержание определяемого элемента находят по градуировочному графику, полученному для серии стандартных растворов.

Атомно-абсорбционная спектрометрия — это аналитический метод определения элементов, основанный на поглощении излучения свободными (невозбуждёнными) атомами.

В атомно-абсорбционном анализе имеют дело в основном с абсорбцией резонансного излучения, представляющего собой характеристичное излучение, соответствующее переходу электрона из основного состояния на ближайший более высокий энергетический уровень.

В ходе определения часть анализируемого образца переводят в атомный пар (аэрозоль) и измеряют поглощение этим паром излучения характеристичного для определяемого элемента. Атомный пар получают распылением раствора анализируемого вещества в пламени. При этом небольшая часть атомов возбуждается пламенем, большая часть их

остаётся в основном (невозбуждённом) состоянии. Возбуждённые атомы элемента, находящиеся в плазме в свободном состоянии, поглощают характеристичное резонансное излучение определённой для каждого элемента длины волны. Вследствие этого оптический электрон атома переходит на более высокий энергетический уровень и одновременно пропускаемое через плазму излучение ослабляется.

Использование резонансного излучения делает этот процесс высокоселективным. Метод обладает достаточной чувствительностью (предел обнаружения достигает 10^{-3} мкг/см³). Ошибка этого метода не превышает 1...4%.

Зависимость степени поглощения излучения от концентрации атомов описывается законом Бугера— Ламберта-Бера.

В целом атомно-абсорбционный анализ регистрирует поглощение узкой линии излучения атомами, находящимися в невозбужденном состоянии и обладающими узким пиком поглощения. Поэтому наряду с высокой селективностью этот метод практически свободен от эффектов спектрального наложения, столь характерных для эмиссионной спектроскопии. Мало чувствителен метод и к изменениям температуры пламени.

Благодаря высокой чувствительности и селективности, метод позволяет работать с малыми количествами веществ. Предварительная обработка анализируемых образцов сводится к минимуму, а измерительные операции достаточно просты и не требуют много времени.

В агрохимической службе атомно-абсорбционный анализ используют для определения обменных ионов натрия, калия, кальция и магния в почвах после извлечения 1М раствором хлорида аммония, а также кальция и магния после экстракции из почвы 0,5 М уксусной кислотой.

Метод используется также в экологических исследованиях, при изучении загрязнения почв свинцом и никелем. Применяется он и при более обширных экологических исследованиях, требующих определения полного содержания минеральных веществ в почвах.

В растительных материалах (после мокрого или сухого озоления) атомно-абсорбционным методом определяют содержание микроэлементов: цинка, меди, марганца, а также железа и магния.

В пищевых (и кормовых) продуктах металлы могут присутствовать как в виде полезных минеральных веществ, так и в виде нежелательных токсичных элементов. Атомно-абсорбционный анализ используется для определения содержания свинца и меди в мясе и мясных продуктах, цинка, ртути и мышьяка в пищевых и кормовых продуктах растительного происхождения. Следы металлов определяют во фруктовых соках и напитках.

Атомно-абсорбционная спектроскопия находит применение в анализе природных вод (речной и морской воды), а также промышленных сточных вод на содержание следов металлов.

6.1.3 Электрохимические методы

В основе электрохимических методов анализа и исследования лежат процессы, протекающие на электродах или в межэлектродном пространстве. Известны две разновидности электрохимических методов: без протекания электродной реакции (кондуктометрия) и основанные на электродных реакциях — в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Все электрохимические измерения проводятся с использованием *электрохимической ячейки* — раствора, в который погружены электроды. Электродов может быть два или три: *индикаторный*, действующий как датчик, реагирующий на состав раствора или другой фактор воздействия, либо *рабочий* электрод, если под действием тока в электролитической ячейке происходит значительное изменение состава раствора, электрод *сравнения* и иногда *вспомогательный* электрод. Электрод сравнения служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного (рабочего) электрода. Вспомогательный электрод включают вместе с рабочим электродом в цепь, через которую проходит электрический ток. На электродах происходят различные физические и химические процессы, о степени протекания которых можно судить путём измерения напряжения, силы тока, электрического сопротивления, электрического заряда или подвижности заряженных частиц в электрическом поле.

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

Потенциометрия. В основе потенциометрии лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона, описываемая уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a ,$$

где: E_0 — стандартный электродный потенциал; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; n — число электронов, участвующих в реакции; a — активность. В случае окислительно-восстановительной реакции активность определяется отношением концентраций окислителей и восстановителей. В качестве индикаторных электродов при этом обычно используют инертные металлы (Pt, Au и др.). Для измерения потенциала необходимо составить гальванический элемент из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения, а также иметь прибор для измерения потенциала индикаторного электрода в

условиях, близких к термодинамическим, т.е. без отвода заметного тока от гальванического элемента, что неизбежно при замыкании цепи.

В потенциометрии используют два класса индикаторных электродов:

- *электронно-обменные*, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов (металлические электроды: первого, второго рода и окислительно-восстановительные);
- *ионселективные*, на межфазных границах которых протекают реакции с участием ионов (мембранные или ионообменные).

Различают *активные* и *инертные* металлические электроды.

Активные металлические электроды изготавливают из металлов (Ag, Cu, Zn, Cd, и др.), образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной полуреакции. Любой из таких электродов в растворе, содержащем собственные ионы, приобретает потенциал, обратимо изменяющийся при изменении активности этих ионов.

Электроды, потенциал которых обратимо зависит от активности собственных ионов в растворе, называют *электродами II рода*. Активные металлические электроды можно применять для определения не только собственных ионов, но и для определения анионов, образующих с этими ионами малорастворимые или комплексные соединения. Электроды, потенциалы которых обратимо зависят от активности ионов, образующих малорастворимые соединения, называются *электродами II рода*. Такие электроды служат электродами сравнения (хлоридсеребряный, каломельный).

Инертные металлические электроды изготавливают из благородных металлов (Pt, Au). Они служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и их потенциалы являются функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм реакции. Эти электроды применяют в потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании.

Особое место в потенциометрии занимают *ионселективные электроды (ИСЭ)* - это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от $\lg a$ определяемого иона в растворе.

Аналитические методы, базирующиеся на использовании ИСЭ, называют *ионометрией*. Они позволяют проводить непосредственное определение и катионов, и анионов. К числу наиболее распространённых ионов, определяемых при помощи ИСЭ, относятся ионы натрия, кальция, калия, фторид-, хлорид-, нитрит- и сульфид-ионы. ИСЭ позволяют также определять концентрации растворённых газов, например аммиака, оксидов азота и диоксида углерода. Круг определяемых ионов может быть значительно расширен, если использовать косвенные методы: например, алюминий, марганец, никель и сульфат можно определять титриметрически.

Ионометрия отличается от других физико-химических методов, прежде всего простотой методик, а необходимые измерительные приборы относятся к числу наиболее дешёвых. ИСЭ изготавливают серийно, они

просты в эксплуатации, не требуется специальных условий для их хранения. Подготовка к определению и собственно определение занимают сравнительно мало времени. Ионметрические измерения благодаря имеющимся портативным вариантам ИСЭ и специальным иономерам можно проводить не только в лаборатории, но и непосредственно в цехе, на заводской площадке.

Электроды характеризуются хорошей чувствительностью, часто их применяют для определения низких концентраций (1 нг/см^3). Прямое определение можно проводить в любом объёме анализируемой жидкости, а сама жидкость может быть окрашенной, вязкой, непрозрачной и содержать взвешенные частицы. Соединения или ионы, мешающие определению данным ИСЭ, можно замаскировать или удалить.

Важнейшей составной частью большинства ИСЭ является *полупроницаемая мембрана* - тонкая плёнка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать преимущественно ионы только одного вида. Различают четыре типа ионоселективных электродов.

- *Электроды с гомогенной мембраной* - электроды с мембраной, изготовленной из гомогенного порошкообразного или кристаллического материала. Мембраны бывают жидкие, газопроницаемые, твёрдые. Через мембрану осуществляется селективный перенос химических соединений между этими растворами.

- *Электроды с гетерогенной мембраной* - электроды, в которых электродноактивное вещество распределено в инертной матрице, например, силиконовой резине. Поскольку добиться равномерного распределения активного вещества в инертной матрице довольно сложно, показания этих электродов не отличаются надёжностью, что является причиной их довольно ограниченного применения.

- *Электроды с жидкой мембраной* — электроды, в которых мембрана представляет собой раствор ионных или нейтральных соединений в органическом растворителе. Носитель может быть пористым (фильтры, пористое стекло) или не пористым (стекло, инертный полимер — поливинилхлорид). Находящийся в мембране жидкий ионообменник обеспечивает отклик электрода на определяемый ион.

- *Стеклянные электроды* — электроды, селективность которых по отношению к тем или иным ионам определяется химическим составом стекла. К стеклянным электродам относят водородные электроды, селективные по отношению к однозарядным ионам.

Срок службы электродов определяется отрезком времени, в течение которого электродная функция остаётся постоянной и сокращается из-за механических повреждений или химического воздействия на электродноактивное вещество (отравление мембраны). Электроды с жидкими мембранами выходят из строя из-за вымывания из мембраны электродноактивного соединения в процессе её использования.

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе (прямая потенциометрия, ионометрия), а также для индикации точки эквивалентности при титровании по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования (потенциометрическое титрование). При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциал определяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования.

Для определения концентраций ионов с помощью ИСЭ используют различные методы.

Метод градуировочного графика - измеряют ЭДС в стандартных растворах с известными концентрациями определяемого вещества.

На полулогарифмической диаграммной бумаге строят зависимости измеренного напряжения от концентрации.

Титриметрические методы позволяют увеличить число частиц, определяемых с помощью данного электрода, и улучшить воспроизводимость результатов определения. Различают три способа титрования с помощью ИСЭ: *S*-, *T*- и *D*-титрования.

При *S*-титровании применяются ИСЭ, чувствительный к определяемому веществу. Титрантом служит раствор соединения, образующего с определяемым веществом малорастворимый или устойчивый комплекс. По мере приближения к точке эквивалентности концентрация свободных частиц уменьшается, соответственно меняется ЭДС, которая резко изменяется вблизи точки эквивалентности.

При *T*-титровании с помощью ИСЭ контролируют концентрацию титранта. До достижения точки эквивалентности ЭДС меняется незначительно, так как титрант расходуется на связывание определяемого вещества. Наличие избытка титранта приводит к увеличению ЭДС.

Метод R-титрования основан на использовании индикатора, к которому чувствителен ИСЭ.

Методы добавок используют для снижения погрешности определения (связанной с изменением температуры, со сложным составом раствора, с эффектом комплексообразования) и для определения концентрации нескольких веществ, для которых нельзя подобрать чувствительного электрода.

Разработано примерно 30 ИСЭ для определения в основном неорганических ионов и лишь в редких случаях органических. Отечественная промышленность выпускает ионоселективные мембранные электроды для определения следующих ионов: H^+ , K^+ , Na^+ , Ag^+ , NH^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , I^- , Br^- , Cl^- , F^- , SN^- , S^{2-} , NO_3^- , SCN^- , BF_4^- , ClO_4^- . Производятся также электроды для определения окислительно-восстановительного потенциала растворов.

Для измерения и контроля ЭДС, рН и преобразования полученных значений в единицы концентрации или активности используют потенциометрические приборы и иономеры..

6.1.4 Вольтамперометрия

Вольтамперометрическими называют методы анализа, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения. Графическое изображение этой зависимости называют *вольтамперограммой*. Анализ вольтамперограммы даёт информацию о качественном и количественном составах анализируемого раствора.

Для регистрации вольтамперограмм нужна электролитическая ячейка, состоящая из индикаторного электрода (иногда его называют рабочим электродом) и электрода сравнения. Электродом сравнения обычно служит насыщенный каломельный электрод или слой ртути на дне электролизера (донная ртуть). В качестве индикаторного используют ртутный капающий электрод, микродисковые платиновый или графитовый электроды (вращающиеся или стационарные).

В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы принято делить на полярографию и собственно вольтамперометрию. Если в качестве индикаторного электрода используют ртутный капающий электрод, то полученные зависимости силы тока от напряжения называют *полярограммами* и соответственно метод анализа — *полярографией*. При работе с любым другим индикаторным электродом, в том числе и со стационарным ртутным, дело имеют с вольтамперометрией.

Полярографическая установка включает в себя резервуар с ртутью, соединённый шлангом с капилляром, погруженным в анализируемый раствор. Электродом сравнения может служить слой донной ртути. В настоящее время, однако, чаще применяют обычные электроды сравнения — каломельный или хлоридсеребряный. Область поляризации ртутного электрода довольно широка: даже в кислых растворах выделение газообразного водорода в результате восстановления ионов водорода наблюдается при потенциалах — 1,2...1,5 В в зависимости от концентрации кислоты. В нейтральных же и щелочных растворах интервал доступных потенциалов расширяется — 2...2,2 В. Это позволяет изучать и использовать в анализе процессы восстановления многих неорганических и органических веществ. В области положительных потенциалов использование ртутного электрода ограничено процессом окисления металлической ртути при потенциале ~ 0 В в щелочной и при + 0,4 В в сернокислой среде.

Внешнее напряжение, налагаемое на полярографическую ячейку, расходуется на изменение потенциала катода (капающего ртутного электрода), потенциала анода (электрода сравнения) и преодоление

сопротивления раствора (омическое падение напряжения), т.е. на поляризацию индикаторного электрода расходуется только часть налагаемого напряжения. Но при условии, что площадь поверхности анода во много раз больше, чем у катода, поляризацией анода можно пренебречь, потому что из-за малой плотности тока его потенциал будет оставаться практически постоянным. Если сопротивление раствора уменьшить, то практически всё налагаемое на ячейку внешнее напряжение расходуется на изменение потенциала индикаторного электрода.

Для снижения сопротивления в анализируемый раствор вводят избыток индифферентного электролита, или просто фона. В качестве фонов пригодны различные соли щелочных и щёлочноземельных металлов, растворы кислот, щелочей, а также разнообразные буферные смеси.

Перед измерением необходимо удалить из анализируемого раствора растворённый кислород, так если с помощью полярографа записать зависимость тока, протекающего через ячейку, от потенциала капающего ртутного электрода, то получим полярограмму. Она содержит в себе как качественную, так и количественную информацию о восстанавливаемом ионе.

Информацию о количестве несёт высота полярографической волны, т.е. сила предельного диффузионного тока. Величина диффузионного тока связана с концентрацией иона в растворе.

Таким образом, предельный диффузионный ток прямо пропорционален концентрации. Существуют три способа количественного определения концентрации вещества: метод градуировочного графика, метод стандартов и метод добавок.

Импульсная полярография. Поляризующее напряжение можно подавать на электрод не непрерывно по линейному закону, как в классической и осциллографической полярографии, а отдельными кратковременными импульсами. Различают нормальную прямоугольную импульсную полярографию и дифференциальную импульсную полярографию — наиболее современные высокочувствительные методы (предел обнаружения до 10^{-8} М).

Переменнотоковая полярография. В этом методе на электроды одновременно с линейно возрастающим постоянным напряжением подают синусоидальной формы переменное напряжение с фиксированной частотой (50 Гц) и небольшой амплитудой (10 мВ). Предел обнаружения составляет $5 \cdot 10^{-7}$ М, разрешающая способность 50 мВ.

Вольтамперометрия основана на изучении и использовании зависимостей ток-потенциал, полученных в электролитической ячейке с любым электродом, кроме капающего ртутного.

Различают прямую, инверсионную и косвенную вольтамперометрию (амперометрическое титрование).

Индикаторным электродом обычно служит вращающийся платиновый или графитный электрод. Они отличаются от капельного ртутного электрода

тем, что они имеют другую область поляризации, и поверхность их во время регистрации вольтамперграммы не возобновляется.

Инверсионная вольтамперометрия. Основной принцип инверсионной вольтамперометрии состоит в электрохимическом концентрировании определённого вещества на электроде путём электролиза анализируемого раствора и последующем вольтамперметрическом анализе концентрата. В этом методе используют стационарные электроды (висящая ртутная капля) и плёночные ртутные электроды. Он применим для определения крайне низких концентраций веществ, вплоть до 10^{-9} М.

Вольтамперметрическим методом можно определять практически все катионы металлов, многие анионы, неорганические и органические вещества, способные к электрохимическому окислению или восстановлению.

Амперометрическое титрование представляет собой полярографический метод индикации точки эквивалентности при титровании: регистрируется изменение тока при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току (на вольтамперной кривой) одного из участников химической реакции. По зависимости ток - объём титранта находят точку эквивалентности.

Аналитические возможности метода амперометрического титрования широки — почти все элементы и большое число органических соединений. Достоинство метода — избирательность, так как можно подобрать потенциал, при котором в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси. Нижний предел чувствительности метода 10^{-6} М.

6.1.5 Хроматографические методы

Хроматографические методы обладают наибольшим спектром возможностей для контроля загрязнения различных объектов окружающей среды.

Хроматографические методы основаны на сорбционных процессах - поглощении газов, паров или растворённых веществ твёрдым или жидким сорбентом. Сорбцию можно осуществить двояко: в статических (вплоть до установления равновесия) и динамических условиях. Динамическая сорбция представляет собой процесс, в котором происходит направленное перемещение подвижной фазы относительно неподвижной. Сущность всех хроматографических методов состоит в том, что разделяемые вещества вместе с подвижной фазой перемещаются через слой неподвижного сорбента с разной скоростью вследствие различной сорбируемости. Иными словами, хроматография — это динамический сорбционный процесс разделения смесей, основанный на распределении вещества между двумя фазами, одна из которых подвижна, а другая — неподвижна, и связанный с многократным повторением актов сорбции — десорбции.

Хроматографические методы классифицируют по следующим признакам:

- по агрегатному состоянию смеси, в котором проводят её разделение на компоненты, — газовая, жидкостная и газожидкостная хроматография;
- по механизму разделения - адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная окислительно-восстановительная, адсорбционно-комплексобразовательная хроматография и др.;
- по форме проведения хроматографического процесса - колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная, тонкослойная и мембранная);
- по способу получения хроматограмм (фронтальный, вытеснительный, элюентный).

1 Жидкостная адсорбционная хроматография. В жидкостной адсорбционной хроматографии разделение смесей веществ определяется многократным повторением элементарных актов адсорбции и десорбции и различиями в сорбируемости анализируемых веществ. Зависимость массы адсорбированного вещества от его концентрации в растворе при неизменной температуре графически выражается изотермой адсорбции.

2 Высокоэффективная жидкостная хроматография. Хроматографирование на колонке – длительный процесс, поскольку продвижение через пористый носитель под действием силы тяжести очень мало. Для ускорения процесса хроматографирование проводят под давлением. Такой метод называют высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЖХ), он позволил значительно сократить время анализа.

3 Распределительная хроматография - разделение веществ вследствие их различного распределения между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижна, а другая — подвижна. С количественной стороны это распределение характеризуется коэффициентами распределения между двумя растворителями. Применение твёрдого носителя обуславливается необходимостью сделать одну фазу неподвижной. В качестве неподвижной фазы чаще всего используют воду, реже - другие растворители.

4 Ионообменная хроматография - разделение веществ, основанное на обратимом обмене ионов, содержащихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Образование хроматограмм при этом происходит вследствие различной способности к обмену ионов хроматографируемого раствора. В качестве элюента (вымывающего вещества) применяют растворы электролитов.

5 Осадочная хроматография - разделение веществ вследствие образования малорастворимых осадков в определённом порядке, который обуславливается их растворимостью. По мере фильтрации раствора через осадочно-хроматографическую колонку, содержащую осадитель, многократно повторяются элементарные процессы образования и растворения осадков, что обеспечивает разделение веществ. Растворимость осадков и произведение растворимости (или активности) выступают

основой законосодочной хроматографии. Возможность повторения элементарного процесса обеспечивается закреплением осадков в месте их образования, в противном случае осадки будут сползать вниз, по колонке и хроматограмма не образуется.

6 Редокс-хроматография - разделение веществ вследствие неодинаковой скорости окислительно-восстановительных реакций, протекающих в колонке. Разделение веществ обусловлено соответствующими потенциалами реагирующих веществ. Колонку, содержащую восстановитель, называют восстановительной, содержащую окислитель - окислительной. При хроматографировании раствора восстановителей на окислительной колонке зоны располагаются сверху вниз в порядке возрастания их окислительно-восстановительных потенциалов, на восстановительной — наоборот.

7 Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография - разделение веществ вследствие различия в константах устойчивости соответствующих комплексных соединений образующихся в колонке. В качестве носителя используют сорбент, удерживающий комплексобразователь и продукты его реакции с исследуемыми веществами. Образующиеся комплексные соединения поглощаются носителем вследствие большой прочности связи между молекулами комплекса и поверхностью носителя. В качестве комплексобразующих реагентов применяют диметилглиоксим, 8-оксихинолин, таннин и др.

8 Газо-адсорбционная хроматография — разделение смеси газов на твёрдом сорбенте. В качестве сорбента (неподвижной фазы) используют активное дисперсное твёрдое вещество: активный уголь, силикагель, цеолиты. В качестве подвижной фазы, в которой содержится разделяемая смесь газов, применяют газ-носитель: аргон, воздух, гелий, водород и др. Исследуемая смесь газов, передвигаясь вместе с газом-носителем вдоль колонки, разделяется на отдельные компоненты вследствие различной их адсорбируемости.

9 Газо-жидкостная хроматография - разделение газовой смеси вследствие различной растворимости компонентов пробы в жидкости или различной стабильности образующихся комплексов. неподвижной фазой служит жидкость, нанесённая на инертный носитель, подвижной - газ. Этот вариант газовой хроматографии по существу физико-химического процесса разделения относится к распределительной хроматографии.

Проведение опыта

1 Подготовка газоанализатора к работе


1.1 При хранении аккумуляторного блока отдельно от газоанализатора, необходимо установить его в корпус газоанализатора, для этого:

- состыковать аккумуляторный блок с основанием газоанализатора и закрепить его винтом;
- перед включением газоанализатора, при необходимости, зарядить аккумуляторную батарею, предварительно со штуцеров снять заглушки.



1.2 Проверка работоспособности газоанализаторов


ВНИМАНИЕ! Если газоанализатор находился в условиях, резко отличающихся от рабочих, его необходимо выдержать перед включением в упаковке в нормальных условиях в течение 4 ч.



1.3 Для проверки работоспособности газоанализатора необходимо:

- включить газоанализатор, нажав на кнопку «», при этом раздастся звуковой сигнал, на ЖКИ появится надпись на верхней строке - «АНКАТ-7664М», на нижней строке слева - версия программного обеспечения, справа – контрольная сумма. Прогреть газоанализатор;

1.4 После прогрева газоанализатор переходит в режим измерения, при этом на верхней строке отображаются измеряемые компоненты, а на нижней строке их числовые значения. Единицы измерения вынесены на лицевую панель напротив соответствующих измеряемых компонентов;

1.5 Наилучшую контрастность индикатора газоанализатора установить в режиме измерения при помощи кнопок «» и «».







1.6 Для включения/выключения подсветки индикатора необходимо нажать кнопку «». При кратковременном нажатии подсветка включается примерно на 10 с, при долгом нажатии (2 с) подсветка включена постоянно до выключения той же кнопкой;

1.7 Для проверки работоспособности побудителя расхода подключить трубку ПВХ и ротаметр РМ-А-0,063 ГУЗ кл.4, входящие в комплект ЗИП. Включить побудитель расхода нажатием кнопки «». По показаниям ротаметра убедиться, что расход, создаваемый побудителем расхода не менее 0,3 л/мин. Для выключения побудителя расхода повторно нажать кнопку «».

2 Система меню газоанализатора

2.1 Система меню газоанализатора базируется на:

- меню оператора - «РЕЖИМЫ РАБОТЫ. ПОРОГИ»;
- меню регулировки - «РЕГУЛИРОВКА. НАСТРОЙКА»;
- меню настроек предприятия-изготовителя - «ОТЛАДКА» - доступна только на предприятии-изготовителе и предприятиях, производящих сервисное обслуживание и ремонт газоанализаторов.

В выбранном оператором меню переход по пунктам происходит циклически: вниз – при нажатии кнопки «» и вверх при нажатии кнопки «». Выбор альтернативы «да/нет», а также редактирование численных значений осуществляется кнопками «» «», запоминание результата выбора и редактирование при помощи кнопки «». Выход в режим измерения из любого подменю осуществляется при помощи кнопки «».

2,2 Подменю «РЕЖИМ РАБОТЫ».

- Данное подменю позволяет проконтролировать напряжение аккумуляторной батареи, провести полный разряд батареи, установить и отменить расчет средневзвешенной концентрации по всем определяемым компонентам за 8 ч (рабочая смена) работы газоанализатора.

- Для входа в подменю режима измерения нажать кнопку « ∇ », при помощи кнопок « \triangleright » « \triangleleft » выбрать пункт «РЕЖ/РАБ» (надпись будет мерцать), нажать кнопку « \leftarrow », при этом осуществляется переход к просмотру значения напряжения аккумуляторной батареи.

3 Порядок работ.

3.1 К работе с газоанализатором допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности и изучившие настоящее руководство по эксплуатации.

Газоанализаторы осуществляют непрерывное измерение концентрации определяемого компонента и выдачу сигнализации об увеличении (уменьшении) концентрации относительно установленных пороговых значений. Показания на цифровом ЖКИ газоанализаторов соответствуют содержанию:

- | | |
|--|-------------------|
| - объемной доли CO_2 , O_2 | % , об. доли |
| - объемной доли CH_4 , C_3H_8 , ΣCH | % , НКПР |
| - массовой концентрации CO , H_2S , SO_2 , NO_2 | мг/м ³ |

3.2 Для газоанализаторов возможна кратковременная работа в течение 30 мин при повышенном содержании пыли. Для газоанализаторов АНКАТ-7664М, -01,-02, -04 возможна кратковременная работа в течение 30 мин при температуре окружающего воздуха в диапазоне от минус 30 до минус 20 °С.

3.3 В газоанализаторах предусмотрен расчет средневзвешенного значения концентрации по всем измерительным каналам за 8 ч (рабочая смена) работы. Для расчета среднего значения необходимо в меню «РЕЖИМ РАБОТЫ» активизировать соответствующее подменю (с помощью кнопок « \triangleright » и « \triangleleft » выбрать альтернативу «да» и нажать кнопку « \leftarrow »). Для остановки расчёта среднего значения необходимо при помощи кнопок « \triangleright » и « \triangleleft » выбрать альтернативу «нет» и нажать кнопку « \leftarrow », при этом результаты расчёта сохраняются. Для сброса результатов расчета в меню «РЕГУЛИРОВКА НАСТРОЙКА» активизировать соответствующее подменю «НАСТРОЙКА» (при помощи кнопок « \triangleright » и « \triangleleft » выбрать альтернативу «ДА» и нажать кнопку « \leftarrow »). При выключении газоанализатора результаты расчета средневзвешенного значения концентрации теряются. При достижении времени, равного 8 ч, расчет останавливается.

3.4 При диффузионном заборе пробы необходимо снять крышку, предварительно отвернув три винта. Чтобы исключить потерю крышки, на чехле имеется резьбовая втулка, к которой при помощи одного из крепежных винтов крепится крышка. Рабочее положение газоанализатора при креплении на пояском ремне оператора – отсеком датчиков вниз. Для снятия показаний газоанализатор приподнимается и поддерживается рукой для наилучшего зрительного восприятия информации.

3.5 Для принудительного забора пробы необходимо закрепить на отсеке датчиков крышку посредством винтового соединения (три крепежных винта). Подсоединить к входному штуцеру пробозаборник. Забор производить при помощи встроенного побудителя расхода или меха резинового.

Определить концентрации кислорода (O_2), диоксида метана (CH_4), оксида углерода (CO) с помощью газоанализатора АНКАТ-7664М :

1 в помещении (лаборатории);

2 на улице;

3 в местах интенсивного движения транспорта.

Обработка результатов измерений

1. С помощью ГОСТ 12.1.005-88 и ГН 2.1.6.1338-03 определить ПДК анализируемых компонентов в атмосферном воздухе и сравнить с полученными результатами.

4 Полученные результаты свести в таблицу для сравнения.

5 Дать предложения по улучшению экологии в местах отбора и замера качества воздуха.

Отчет по работе

Отчет по работе должен включать следующие пункты:

- титульный лист.
- наименование и цель работы.
- схему опытной установки.
- таблицу наблюдений.
- обработку результатов опыта.
- выводы по результатам работы

Контрольные вопросы.

1 Методы и средства наблюдения и контроля над состоянием окружающей среды.

2 Контактные методы контроля окружающей среды.

3 Измерение концентраций вредных веществ индикаторными трубками.

4 Контроль загрязнения атмосферного воздуха.

5 Организация наблюдений за уровнем загрязнения атмосферы. Отбор проб.

6 Стандартные смеси вредных веществ с воздухом.

7 Измерение концентраций вредных веществ индикаторными трубками.

Подписи исполнителей

Подпись преподавателя

7 Лабораторная работа 5

Определение концентрации кислорода (O_2), диоксида метана (CH_4), оксида углерода (CO)

Количество аудиторных часов – 4 часа.

Количество часов на самостоятельную работу студента - 2 часа.

Цель работы

- 1 Закрепление знаний по разделу «Контроль загрязнения атмосферного воздуха».
- 2 Проведение измерений концентрации O_2 , CO , CH_4 , в атмосферном воздухе опико - акустическим методом.
- 3 Освоить принцип работы газоанализатора АНКАТ-7664М

Необходимое оборудование и материалы

Газоанализатора АНКАТ-7664М

Устройство прибора

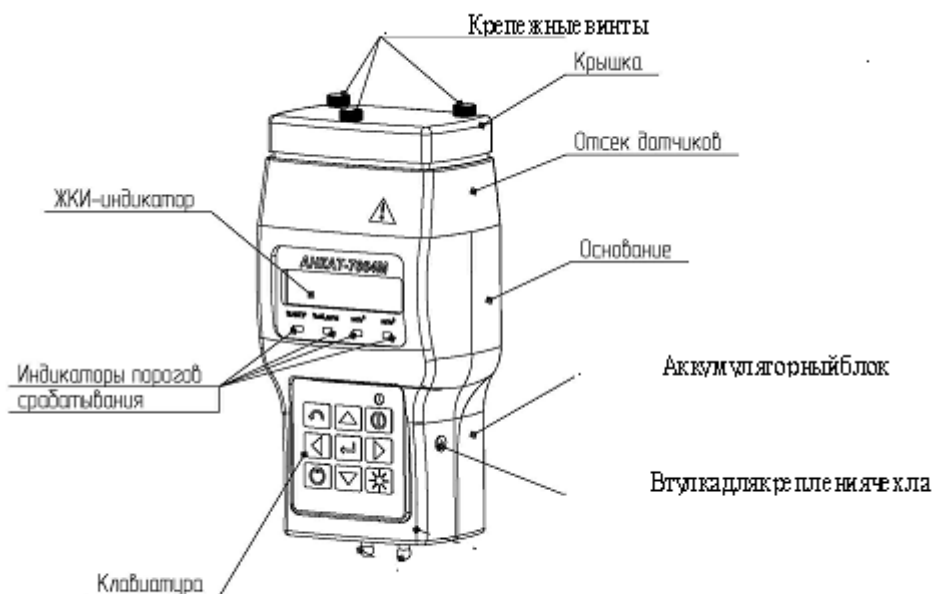


Рисунок 7.1- Газоанализатор АНКАТ-7664М

Конструктивно газоанализатор состоит из:

- 1 основания, внутри которого закреплена измерительная плата;
- 2 лицевой панели, в верхней части которой расположен экран цифрового индикатора, индикаторы единичные красного цвета - для

выдачи аварийной сигнализации и акустическое отверстие. В нижней части находится пленочная клавиатура. Внизу на торцевой части лицевой панели расположены входной «ВХОД» и выходной «ВЫХОД» штуцеры, а также закрытый заглушкой разъем для подключения ЭВМ по интерфейсу RS-232 (только для газоанализаторов АНКАТ-7664М - 10 ... 14). На боковых стенках лицевой панели расположены втулки для крепления чехла;

3 отсека датчиков, в котором находятся датчики на несколько газов в соответствии с исполнением газоанализатора и плата датчиков. Соединение платы с датчиками осуществляется посредством разъемных соединений;

4 аккумуляторного блока, который включает в себя аккумуляторную батарею, состоящую из залитых компаундом платы искрозащиты и подобранных по емкости аккумуляторов типоразмера АА. Аккумуляторный блок соединяется с основанием посредством разъемного соединения и закрепляется при помощи винта, который пломбируется организацией, осуществляющей эксплуатацию газоанализатора;

5 сверху к отсеку датчиков при помощи крепежных винтов присоединяется крышка, закрывающая датчики и участвующая в организации газового тракта для пробы, подаваемой принудительным способом через входной штуцер.

Управление режимами работы, корректировка показания осуществляется при помощи клавиатуры, расположенной на лицевой панели газоанализатора и включающей следующие кнопки:

- | | |
|--|-------------|
| - Кнопка включения/выключения газоанализатора | « ① » |
| - Кнопка перехода между разными экранами | « Δ » « ▽ » |
| - Кнопка перехода внутри экрана | « ▷ » « ◁ » |
| - Кнопка выхода из различных режимов в режим измерения | «) » |
| - Кнопка включения /выключения побудителя расхода | « ▲ » |
| - Кнопка ввода и заполнения результатов редактирования | « ↵ » |
| - Кнопка включения/выключения экрана | « ☀ » |

Таблица 7.1- Диапазоны измерений газоанализатора АНКAT-7664М

Обозначение измерительного канала	Единица физической величины	Диапазон измерений
ΣCH	%, НКПР	0 - 99
O ₂	объёмная доля, %	0 - 30
CO	мг/м ³	0 - 200
H ₂ S	мг/м ³	0 - 40
NO ₂	мг/м ³	0 - 10
SO ₂	мг/м ³	0 - 20
H ₂ S	мг/м ³	0 - 20
CO ₂	объёмная доля, %	0 - 10
C ₃ H ₈	%, НКПР	0 - 50
E _x	%, НКПР	0 - 50
CH ₄	объёмная доля, %	0 - 4,4

Газоанализаторы АНКAT-7664М предназначены для непрерывного автоматического измерения объёмной доли кислорода (O₂), диоксида углерода (CO₂), пропана (C₃H₈), метана (CH₄), массовой концентрации оксида углерода (CO), сероводорода (H₂S), диоксида азота (NO₂), диоксида серы (SO₂), дозврывоопасных концентраций метана, горючих газов и паров, их смесей (E_x), дозврывоопасных концентраций суммы предельных углеводородов (C_nH_m) в воздухе рабочей зоны, а также сигнализации о превышении концентрацией определяемых компонентов установленных пороговых значений.

Область применения газоанализаторов – контроль содержания вредных веществ, взрывоопасных газов и паров, кислорода в воздухе производственных, административных, жилых помещений и открытых пространств, а также объектов морского транспорта.

Газоанализаторы представляют собой носимые приборы непрерывного действия.

Принцип действия газоанализаторов:

- термохимический по измерительному каналу дозврывоопасных концентраций метана, горючих газов и паров, их смесей;
- оптико-абсорбционный по измерительным каналам дозврывоопасных концентраций суммы предельных углеводородов (C_nH_m), объёмной доли диоксида углерода, пропана и метана;

- электрохимический по измерительным каналам объёмной доли кислорода, массовой концентрации оксида углерода, сероводорода, диоксида азота и диоксида серы.

Способ забора пробы диффузионный или принудительный. Принудительный забор пробы обеспечивается встроенным побудителем расхода или с помощью меха резинового

Теоретические основы метода

Чётких границ между физико-химическими и физическими методами нет. Их часто называют инструментальными.

В данном курсе рассматриваются такие инструментальные методы как:

- 1 спектрофотометрия и фотометрия, позволяющие определять содержание почти всех элементов в воздухе, воде и почве;
- 2 атомно-эмиссионная спектрометрия, эмиссионная фотометрия пламени, применяемые, в основном, для определения металлов (особенно микроэлементов);
- 3 атомно-абсорбционная спектрометрия, всё чаще применяемая для определения микроэлементов;
- 4 флуориметрия, перспективна для определения микроэлементов и органических веществ;
- 5 потенциометрия (ионометрия), применяемая для определения содержания различных ионов (K, Na, Ca²⁺, Cl, Br, F и др.), pH;
- 6 вольтамперометрия, используемая для определения микроэлементов и органических веществ;
- 7 газожидкостная хроматография, для анализа сложных смесей органических веществ.

7.1 Спектроскопические методы

Спектроскопическими методами анализа называются методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. Различают методы атомной и молекулярной спектроскопии. Методы атомной спектроскопии основаны на явлениях поглощения (например, атомно-абсорбционный) и испускания (например, эмиссионная фотометрия пламени) света свободными атомами, а также их люминесценции (например, атомно-флуоресцентный). Методы оптической молекулярной спектроскопии в зависимости от характера взаимодействия излучения с исследуемым веществом и способу его измерения делят на: абсорбционную спектроскопию, нефелометрию, турбидиметрию, люминесцентный анализ.

1 Абсорбционная спектроскопия, т.е. анализ по поглощению излучения включает:

- Спектрофотометрический анализ — основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определённой длине волны λ , эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;
 - Фотокolorиметрический анализ — основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнении её с интенсивностью окраски стандартного раствора с применением упрощённых способов монохроматизации (светофильтры).
- 2 Анализ, основанный на использовании рассеяния света взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении света в результате светорассеяния (турбидиметрия).
- 3 Молекулярный люминесцентный анализ (флуориметрический) основан на измерении интенсивности излучения, испускаемого в результате поглощения фотонов молекулами.

7.1.1 Методы молекулярной спектроскопии

В абсорбционной спектроскопии используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой (традиционно называют спектрофотометрия) и ИК-областях спектра (ИК-спектрометрия). Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400...760 нм. Энергия фотонов в этих областях спектра достаточна для переходов электронов в молекуле с одного энергетического уровня на другой. Основной вклад в изменение энергии молекулы вносит электронный переход, но у молекулы чисто электронный переход не осуществим — он сопровождается изменением колебательной и вращательной энергий. Поэтому молекулярный спектр поглощения состоит из множества спектральных линий. Линии с близкой энергией сливаются в одну полосу поглощения. Возвращаясь в исходное состояние, молекула чаще теряет поглощённую энергию в виде теплоты, реже — в виде излучения. Поскольку возбуждаемых молекул по сравнению с их общим числом мало, выделившаяся теплота не влияет на состояние изучаемой системы.

Методы спектрофотометрии:

Метод УФ-спектрофотометрии основан на определении веществ по собственному поглощению света. Многие органические соединения, растворённые в том или ином растворителе, характеризуются способностью поглощать УФ-лучи. Анализ проводят без предварительной обработки исследуемого раствора, он основан только на собственном поглощении определяемых веществ. При таких определениях достигается довольно высокая чувствительность (0,2...0,5 мкг/см³). В качестве растворителей используют воду, этилен, гексан, гептан, изооктан и др. Очень важно, чтобы растворитель не

содержал примесей, поглощающих в той же области, что и исследуемые вещества. Измерения светопоглощения проводят главным образом в диапазоне 220...370 нм. При более низких значениях длин волн сильнее сказывается влияние посторонних веществ. Метод УФ-спектрофотометрии применяют при анализе пестицидов и при контроле вредных веществ (антибиотиков) на предприятиях фармацевтической промышленности на участках сушки и фасовки препаратов, где сопутствующие примеси практически отсутствуют.

Нефелометрия и турбидиметрия. При прохождении света через дисперсные системы (аэрозоли, суспензии, эмульсии) происходит рассеяние или поглощение излучения частицами дисперсной фазы. Это явление положено в основу нефелометрии и турбидиметрии.

Нефелометрический метод основан на измерении интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами. При турбидиметрическом методе анализа измеряют ослабление интенсивности светового потока при прохождении через дисперсную систему. Чувствительность нефелометрических и колориметрических методов примерно одинакова, но первые характеризуются несколько более высокими погрешностями измерений. Отечественная промышленность выпускает нефелометр жидкостной фотоэлектрический с микро-ЭВМ типа НФО и турбидиметр фотоэлектрический УФ.

Инфракрасная спектрометрия. Спектры поглощения в инфракрасной области связаны с изменением колебательного и вращательного энергетического состояния молекул и содержат чрезвычайно специфичную информацию о строении химических соединений и наличии в их молекулах различных функциональных групп. Вследствие этого ИК-спектрометрия стала высокоэффективным методом идентификации органических веществ и расшифровки их структуры. ПК-область спектра — 0,8.. .200 мкм.

С целью снижения влияния содержащихся в атмосферном воздухе CO_2 и паров воды (интенсивно поглощающих излучение в фундаментальной области спектра 2,5...50 мкм) в ИК-спектрометрах используют двулучевые оптические системы.

В качестве источника излучения применяют глобар и штифт Нернста. Глобар представляет собой стержень из карбида кремния, нагреваемый электрическим током до 1300.. .1700 °С, а штифт Нернста в виде полого стержня длиной 3 см изготавливают из оксидов циркония и иттрия.

Ввиду того, что стекло плохо пропускает ПК-лучи, в ИК-спектрометрах используют отражающую, а не пропускающую оптику и применяют монохроматоры с дифракционной решёткой. Многие типы фотоэлементов нечувствительны к электромагнитному излучению с длиной волны более 1 мкм, поэтому ПК-излучение обнаруживают и измеряют по вызываемому им тепловому эффекту с помощью чувствительной термопары, термометра сопротивления или полупроводниковых и пневматических детекторов.

Пробы, исследуемые методом ИК-спектрометрии, могут быть твёрдыми, жидкими и газообразными. Чаще всего имеют дело с жидкими пробами, кюветы для которых представляют собой две пластины из прозрачного для ИК-излучения материала с очень незначительным зазором между ними. Жидкие пробы вводят в кюветы с помощью шприца, а при использовании разборных кювет пробу наносят на одну из пластин, к которой затем прижимают другую и закрепляют в специальном держателе. Кюветы для газообразных проб аналогичны жидкостным, но имеют большие размеры поглощающего слоя (5... 10 см). При определении в газе микропримесей торцы стен кюветы заменяют полированными зеркальными поверхностями, многократно отражающими ИК-излучение и тем самым существенно увеличивающими эффективную толщину поглощающего слоя (1... 100 м).

Исследование твёрдых образцов может быть осуществлено наиболее просто путём растворения их в соответствующей жидкости. Для растворения твёрдых органических веществ в практике ИК-спектрометрии применяют тетрахлорметан, хлороформ и сероуглерод.

Твёрдые пробы, нерастворимые в обычных жидких средах, готовят к анализу путём тщательного измельчения с таким расчётом, чтобы размеры частиц не превышали длину волн используемой области ИК-спектра (2.. 3 мкм). Типы приборов для исследований в ИК-области спектра представлены в табл. 5.1.

Флуориметрический метод анализа основан на возбуждении электронных спектров испускания молекул определяемого вещества при внешнем УФ-облучении и измерении интенсивности их фотолюминесценции. Для возникновения явления люминесценции молекулы вещества необходимо перевести из основного состояния в возбуждённое с длительностью его существования, достаточной для осуществления излучательного электронного перехода из возбуждённого состояния в основное.

Флуоресценция — это процесс излучательного перехода с низшего возбуждённого синглетного состояния в основное. Длительность этого процесса составляет порядка 10^{-9} ... 10^{-7} с. Энергия фотона, испущенного в результате флуоресценции, ниже, чем энергия поглощённого фотона. Поэтому спектр флуоресценции молекулы находится в области более длинных волн по сравнению с её же спектром поглощения (правило Стокса - Ломмеля).

Видно, что эти спектры зеркально симметричны друг другу. Причина состоит в схожести строения колебательных уровней энергии в основном и возбуждённом состоянии.

Фосфоресценция — свечение, продолжающееся некоторое время и после прекращения его возбуждения. Эти явления объясняются неодинаковым механизмом возвращения возбуждённой молекулы в основное состояние. Длительность процесса фосфоресценции составляет 10^{-3} ...10 с.

В люминесцентном методе анализа зависимость аналитического сигнала (интенсивности люминесценции) от концентрации вещества сложнее, чем в

абсорбционном (закон Бугера—Ламберта—Бера). Она зависит от квантового выхода люминесценции Q . Важно отметить, что, в отличие от оптической плотности, интенсивность люминесценции прямо пропорциональна интенсивности источника света. Чем выше интенсивность источника, тем больше и аналитический сигнал.

По сравнению с методом абсорбционной спектроскопии люминесцентный метод характеризуется более широким динамическим диапазоном концентраций, достигающим трёх порядков ($10^{-7} \dots 10^{-4}$ М).

В то же время область линейности градуировочной зависимости в люминесцентном методе невелика. С ростом концентрации (особенно при концентрациях выше 10^{-4} М) градуировочный график заметно отклоняется вниз. Причинами являются эффект концентрационного тушения люминесценции и самопоглощение.

Тушение люминесценции происходит в результате столкновения возбуждённой молекулы с другими молекулами. Самопоглощение состоит в поглощении части испускаемого света слоем люминесцирующего вещества.

Для измерения флуоресценции используют спектрофлуориметры и флуориметры, для измерения фосфоресценции — фосфориметры.

Люминесценцию широко применяют для определения органических веществ (например, витамины, лекарства, наркотики). В неорганическом анализе люминесцентный анализ используют в основном для определения редкоземельных элементов, а также малых количеств примесей в полупроводниковых материалах.

Отечественная промышленность выпускает спектрофотометр Флюорат-02.

7.1.2 Методы атомной спектроскопии

Атомно-эмиссионная спектрометрия. Принцип метода заключается в следующем: атому сообщается энергия обычно посредством соударений с высокотемпературными атомами и молекулами в источнике, где происходит атомизация и возбуждение, которое сводится к электронным переходам внутри атома с более низких уровней на более высокие. Образовавшийся возбуждённый атом может потерять приобретённую энергию в процессе излучения и вернуться в первоначальное состояние. Кроме указанного перехода, возможны и другие переходы с более высоких уровней энергии на более низкие, что приводит к возникновению серии эмиссионных линий одного элемента.

Интенсивность излучения при данной концентрации атомов определённого элемента в источнике пропорциональна температуре источника возбуждения. Однако при более высоких температурах большую роль начинает играть ионизация; спектр становится более сложным и быстро возрастает эмиссионный фон источника.

Основными достоинствами атомно-эмиссионного метода являются низкие аналитические пределы обнаружения многих элементов, относительно

несложное оборудование, хорошая селективность, быстрота выполнения анализа и возможность одновременного многоэлементного определения. Основные ограничения связаны с типом используемого источника возбуждения и неразделенностью процессов атомизации и возбуждения.

Эмиссионная фотометрия пламени. Эмиссионный пламенно-фотометрический анализ основан на изменении интенсивности излучения атомов, возбуждённых в пламени, электрической дуге, искре.

Анализируемый раствор вводят в пламя горелки; при этом первоначально атомы анализируемого вещества, поглощая энергию пламени, возбуждаются, т.е. некоторые электроны их переходят на более удалённые от ядра орбиты. Но затем, в результате обратного перехода электронов, энергия выделяется в виде излучения определённой длины волны. Получающиеся при этом спектры называются *спектрами испускания* или *эмиссионными спектрами*, откуда и название метода — эмиссионная фотометрия пламени.

Эмиссионные спектры в пламени довольно просты и состоят из нескольких спектральных линий, отличающихся характерной для каждого элемента длиной волны. Это позволяет по резонансному излучению различать анализируемые металлы, использовать эти спектры не только для качественного, но и для количественного анализа. Последний основан на том, что в определённом интервале концентрации анализируемого вещества интенсивность излучения атомов пропорциональна содержанию их в растворе, введённом в пламя. Характерную для элемента спектральную линию выделяют с помощью светофильтра, направляют на фотоэлемент, измеряют силу возникшего в нём тока гальванометром и определяют интенсивность излучения. Содержание определяемого элемента находят по градуировочному графику, полученному для серии стандартных растворов.

Атомно-абсорбционная спектрометрия — это аналитический метод определения элементов, основанный на поглощении излучения свободными (невозбуждёнными) атомами.

В атомно-абсорбционном анализе имеют дело в основном с абсорбцией резонансного излучения, представляющего собой характеристичное излучение, соответствующее переходу электрона из основного состояния на ближайший более высокий энергетический уровень.

В ходе определения часть анализируемого образца переводят в атомный пар (аэрозоль) и измеряют поглощение этим паром излучения характеристичного для определяемого элемента. Атомный пар получают распылением раствора анализируемого вещества в пламени. При этом небольшая часть атомов возбуждается пламенем, большая часть их остаётся в основном (невозбуждённом) состоянии. Невозбуждённые атомы элемента, находящиеся в плазме в свободном состоянии, поглощают характеристичное резонансное излучение определённой для каждого элемента длины волны. Вследствие этого

оптический электрон атома переходит на более высокий энергетический уровень и одновременно пропускаемое через плазму излучение ослабляется.

Использование резонансного излучения делает этот процесс высокоселективным. Метод обладает достаточной чувствительностью (предел обнаружения достигает 10^{-3} мкг/см³). Ошибка этого метода не превышает 1...4%.

Зависимость степени поглощения излучения от концентрации атомов описывается законом Бугера— Ламберта-Бера.

В целом атомно-абсорбционный анализ регистрирует поглощение узкой линии излучения атомами, находящимися в невозбужденном состоянии и обладающими узким пиком поглощения. Поэтому наряду с высокой селективностью этот метод практически свободен от эффектов спектрального наложения, столь характерных для эмиссионной спектроскопии. Мало чувствителен метод и к изменениям температуры пламени.

Благодаря высокой чувствительности и селективности, метод позволяет работать с малыми количествами веществ. Предварительная обработка анализируемых образцов сводится к минимуму, а измерительные операции достаточно просты и не требуют много времени.

В агрохимической службе атомно-абсорбционный анализ используют для определения обменных ионов натрия, калия, кальция и магния в почвах после извлечения 1М раствором хлорида аммония, а также кальция и магния после экстракции из почвы 0,5 М уксусной кислотой.

Метод используется также в экологических исследованиях, при изучении загрязнения почв свинцом и никелем. Применяется он и при более обширных экологических исследованиях, требующих определения полного содержания минеральных веществ в почвах.

В растительных материалах (после мокрого или сухого озоления) атомно-абсорбционным методом определяют содержание микроэлементов: цинка, меди, марганца, а также железа и магния.

В пищевых (и кормовых) продуктах металлы могут присутствовать как в виде полезных минеральных веществ, так и в виде нежелательных токсичных элементов. Атомно-абсорбционный анализ используется для определения содержания свинца и меди в мясе и мясных продуктах, цинка, ртути и мышьяка в пищевых и кормовых продуктах растительного происхождения. Следы металлов определяют во фруктовых соках и напитках.

Атомно-абсорбционная спектроскопия находит применение в анализе природных вод (речной и морской воды), а также промышленных сточных вод на содержание следов металлов.

7.1.3 Электрохимические методы

В основе электрохимических методов анализа и исследования лежат процессы, протекающие на электродах или в межэлектродном пространстве. Известны две разновидности электрохимических методов: без протекания

электродной реакции (кондуктометрия) и основанные на электродных реакциях - в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Все электрохимические измерения проводятся с использованием *электрохимической ячейки* — раствора, в который погружены электроды. Электродов может быть два или три: *индикаторный*, действующий как датчик, реагирующий на состав раствора или другой фактор воздействия, либо *рабочий* электрод, если под действием тока в электролитической ячейке происходит значительное изменение состава раствора, электрод *сравнения* и иногда *вспомогательный* электрод. Электрод сравнения служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного (рабочего) электрода. Вспомогательный электрод включают вместе с рабочим электродом в цепь, через которую проходит электрический ток. На электродах происходят различные физические и химические процессы, о степени протекания которых можно судить путём измерения напряжения, силы тока, электрического сопротивления, электрического заряда или подвижности заряженных частиц в электрическом поле.

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

Потенциометрия. В основе потенциометрии лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона, описываемая уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a ,$$

где: E_0 — стандартный электродный потенциал; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; n — число электронов, участвующих в реакции; a — активность. В случае окислительно-восстановительной реакции активность определяется отношением концентраций окислителей и восстановителей. В качестве индикаторных электродов при этом обычно используют инертные металлы (Pt, Au и др.).

Для измерения потенциала необходимо составить гальванический элемент из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения, а также иметь прибор для измерения потенциала индикаторного электрода в условиях, близких к термодинамическим, т.е. без отвода заметного тока от гальванического элемента, что неизбежно при замыкании цепи.

В потенциометрии используют два класса индикаторных электродов:

1) *электронно-обменные*, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов (металлические электроды: первого, второго рода и окислительно-восстановительные);

2) *ионселективные*, на межфазных границах которых протекают реакции с участием ионов (мембранные или ионообменные).

Различают *активные* и *инертные* металлические электроды. Активные металлические электроды изготавливают из металлов (Ag, Cu, Zn, Cd, и др.), образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной реакции. Любой из таких электродов в растворе, содержащем собственные ионы, приобретает потенциал, обратимо изменяющийся при изменении активности этих ионов. Электроды, потенциал которых обратимо зависит от активности собственных ионов в растворе, называют *электродами II рода*. Активные металлические электроды можно применять для определения не только собственных ионов, но и для определения анионов, образующих с этими ионами малорастворимые или комплексные соединения. Электроды, потенциалы которых обратимо зависят от активности ионов, образующих малорастворимые соединения, называются *электродами II рода*. Такие электроды служат электродами сравнения (хлоридсеребряный, каломельный).

Инертные металлические электроды изготавливают из благородных металлов (Pt, Au). Они служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и их потенциалы являются функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции. Эти электроды применяют в потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании.

Особое место в потенциометрии занимают *ионселективные электроды (ИСЭ)* - это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от $\lg a$ определяемого иона в растворе.

Аналитические методы, базирующиеся на использовании ИСЭ, называют *ионометрией*. Они позволяют проводить непосредственное определение и катионов, и анионов. К числу наиболее распространённых ионов, определяемых при помощи ИСЭ, относятся ионы натрия, кальция, калия, фторид-, хлорид-, нитрит- и сульфид-ионы. ИСЭ позволяют также определять концентрации растворённых газов, например аммиака, оксидов азота и диоксида углерода. Круг определяемых ионов может быть значительно расширен, если использовать косвенные методы: например, алюминий, марганец, никель и сульфат можно определять титриметрически.

Ионометрия отличается от других физико-химических методов прежде всего простотой методик, а необходимые измерительные приборы относятся к числу наиболее дешёвых. ИСЭ изготавливают серийно, они просты в эксплуатации, не требуются специальных условий для их хранения. Подготовка к определению и собственно определение занимают сравнительно мало времени. Ионометрические измерения благодаря имеющимся портативным вариантам

ИСЭ и специальным иономерам можно проводить не только в лаборатории, но и непосредственно в цехе, на заводской площадке.

Электроды характеризуются хорошей чувствительностью, часто их применяют для определения низких концентраций (1 нг/см^3). Прямое определение можно проводить в любом объёме анализируемой жидкости, а сама жидкость может быть окрашенной, вязкой, непрозрачной и содержать взвешенные частицы. Соединения или ионы, мешающие определению данным ИСЭ, можно замаскировать или удалить.

Важнейшей составной частью большинства ИСЭ является *полупроницаемая мембрана* - тонкая плёнка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать преимущественно ионы только одного вида. Различают четыре типа ионоселективных электродов.

- *Электроды с гомогенной мембраной* - электроды с мембраной, изготовленной из гомогенного порошкообразного или кристаллического материала. Мембраны бывают жидкие, газопроницаемые, твёрдые. Через мембрану осуществляется селективный перенос химических соединений между этими растворами.

- *Электроды с гетерогенной мембраной* - электроды, в которых электродноактивное вещество распределено в инертной матрице, например, силиконовой резине. Поскольку добиться равномерного распределения активного вещества в инертной матрице довольно сложно, показания этих электродов не отличаются надёжностью, что является причиной их довольно ограниченного применения.

- *Электроды с жидкой мембраной* — электроды, в которых мембрана представляет собой раствор ионных или нейтральных соединений в органическом растворителе. Носитель может быть пористым (фильтры, пористое стекло) или не пористым (стекло, инертный полимер — поливинилхлорид). Находящийся в мембране жидкий ионообменник обеспечивает отклик электрода на определяемый ион.

- *Стекланные электроды* — электроды, селективность которых по отношению к тем или иным ионам определяется химическим составом стекла. К стекланным электродам относят водородные электроды, селективные по отношению к однозарядным ионам.

Срок службы электродов определяется отрезком времени, в течение которого электродная функция остаётся постоянной и сокращается из-за механических повреждений или химического воздействия на электродноактивное вещество (отравление мембраны). Электроды с жидкими мембранами выходят из строя из-за вымывания из мембраны электродноактивного соединения в процессе её использования.

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе (прямая потенциометрия, ионометрия), а также для индикации точки эквивалентности

при титровании по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования (потенциометрическое титрование). При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциал определяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования.

Для определения концентраций ионов с помощью ИСЭ используют различные методы.

Метод градуировочного графика - измеряют ЭДС в стандартных растворах с известными концентрациями определяемого вещества. На полулогарифмической диаграммной бумаге строят зависимости измеренного напряжения от концентрации.

Титриметрические методы позволяют увеличить число частиц, определяемых с помощью данного электрода, и улучшить воспроизводимость результатов определения. Различают три способа титрования с помощью ИСЭ: *S*-, *T*- и *D*-титрования.

При *S-титровании* применяются ИСЭ, чувствительный к определяемому веществу. Титрантом служит раствор соединения, образующего с определяемым веществом малорастворимый или устойчивый комплекс. По мере приближения к точке эквивалентности концентрация свободных частиц уменьшается, соответственно меняется ЭДС, которая резко изменяется вблизи точки эквивалентности.

При *T-титровании* с помощью ИСЭ контролируют концентрацию титранта. До достижения точки эквивалентности ЭДС меняется незначительно, так как титрант расходуется на связывание определяемого вещества. Наличие избытка титранта приводит к увеличению ЭДС.

Метод *R-титрования* основан на использовании индикатора, к которому чувствителен ИСЭ.

Методы добавок используют для снижения погрешности определения (связанной с изменением температуры, со сложным составом раствора, с эффектом комплексообразования) и для определения концентрации нескольких веществ, для которых нельзя подобрать чувствительного электрода.

Разработано примерно 30 ИСЭ для определения в основном неорганических ионов и лишь в редких случаях органических. Отечественная промышленность выпускает ионоселективные мембранные электроды для определения следующих ионов: H^+ , K^+ , Na^+ , Ag^+ , NH^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , I^- , Br^- , Cl^- , F^- , SN^- , S^{2-} , NO_3^- , SCN^- , BF_4^- , ClO_4^- . Производятся также электроды для определения окислительно-восстановительного потенциала растворов.

Для измерения и контроля ЭДС, рН и преобразования полученных значений в единицы концентрации или активности используют потенциометрические приборы и иономеры..

7.1.4 Вольтамперометрия

Вольтамперометрическими называют методы анализа, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения. Графическое изображение этой зависимости называют *вольтамперограммой*. Анализ вольтамперограммы даёт информацию о качественном и количественном составах анализируемого раствора.

Для регистрации вольтамперограмм нужна электролитическая ячейка, состоящая из индикаторного электрода (иногда его называют рабочим электродом) и электрода сравнения. Электродом сравнения обычно служит насыщенный каломельный электрод или слой ртути на дне электролизера (донная ртуть). В качестве индикаторного используют ртутный капаящий электрод, микродисковые платиновый или графитовый электроды (вращающиеся или стационарные).

В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы принято делить на полярографию и собственно вольтамперометрию. Если в качестве индикаторного электрода используют ртутный капаящий электрод, то полученные зависимости силы тока от напряжения называют *полярограммами* и соответственно метод анализа — *полярографией*. При работе с любым другим индикаторным электродом, в том числе и со стационарным ртутным, дело имеют с вольтамперометрией.

Полярографическая установка включает в себя резервуар с ртутью, соединённый шлангом с капилляром, погруженным в анализируемый раствор.

Электродом сравнения может служить слой донной ртути. В настоящее время, однако, чаще применяют обычные электроды сравнения — каломельный или хлоридсеребряный. Область поляризации ртутного электрода довольно широка: даже в кислых растворах выделение газообразного водорода в результате восстановления ионов водорода наблюдается при потенциалах — 1,2...—1,5 В в зависимости от концентрации кислоты. В нейтральных же и щелочных растворах интервал доступных потенциалов расширяется — 2...2,2 В. Это позволяет изучать и использовать в анализе процессы восстановления многих неорганических и органических веществ. В области положительных потенциалов использование ртутного электрода ограничено процессом окисления металлической ртути при потенциале ~ 0 В в щелочной и при + 0,4 В в сернокислой среде.

Внешнее напряжение, налагаемое на полярографическую ячейку, расходуется на изменение потенциала катода (капающего ртутного электрода), потенциала анода (электрода сравнения) и преодоление сопротивления раствора (омическое падение напряжения), т.е. на поляризацию индикаторного электрода расходуется только часть налагаемого напряжения. Но при условии, что площадь поверхности анода во много раз больше, чем у катода, поляризацией анода можно пренебречь, потому что из-за малой плотности тока его потенциал будет оставаться практически постоянным. Если сопротивление раствора

уменьшить, то практически всё налагаемое на ячейку внешнее напряжение расходуется на изменение потенциала индикаторного электрода.

Для снижения сопротивления в анализируемый раствор вводят избыток индифферентного электролита, или просто фона. В качестве фонов пригодны различные соли щелочных и щёлочноземельных металлов, растворы кислот, щелочей, а также разнообразные буферные смеси. Перед измерением необходимо удалить из анализируемого раствора растворённый кислород, так если с помощью полярографа записать зависимость тока, протекающего через ячейку, от потенциала капающего ртутного электрода, то получим полярограмму.

Если с помощью полярографа записать зависимость тока, протекающего через ячейку, от потенциала капающего ртутного электрода, то получим полярограмму. Она содержит в себе как качественную, так и количественную информацию о восстанавливаемом ионе.

Информацию о количестве несёт высота полярографической волны, т.е. сила предельного диффузионного тока. Величина диффузионного тока связана с концентрацией иона в растворе.

Таким образом, предельный диффузионный ток прямо пропорционален концентрации. Существуют три способа количественного определения концентрации вещества: метод градуировочного графика, метод стандартов и метод добавок.

Импульсная полярография. Поляризующее напряжение можно подавать на электрод не непрерывно по линейному закону, как в классической и осциллографической полярографии, а отдельными кратковременными импульсами. Различают нормальную прямоугольную импульсную полярографию и дифференциальную импульсную полярографию — наиболее современные высокочувствительные методы (предел обнаружения до 10^{-8} М).

Переменнотоковая полярография. В этом методе на электроды одновременно с линейно возрастающим постоянным напряжением подают синусоидальной формы переменное напряжение с фиксированной частотой (50 Гц) и небольшой амплитудой (10 мВ). Предел обнаружения составляет $5 \cdot 10^{-7}$ М, разрешающая способность 50 мВ.

Вольтамперометрия основана на изучении и использовании зависимостей ток-потенциал, полученных в электролитической ячейке с любым электродом, кроме капающего ртутного.

Различают прямую, инверсионную и косвенную вольтамперометрию (амперометрическое титрование).

Индикаторным электродом обычно служит вращающийся платиновый или графитный электрод. Они отличаются от капельного ртутного электрода тем, что они имеют другую область поляризации, и поверхность их во время регистрации вольтамперграммы не возобновляется.

Инверсионная вольтамперометрия. Основным принципом инверсионной вольтамперометрии состоит в электрохимическом концентрировании определённого вещества на электроде путём электролиза анализируемого раствора и последующем вольтамперометрическом анализе концентрата. В этом методе используют стационарные электроды (висящая ртутная капля) и плёночные ртутные электроды. Он применим для определения крайне низких концентраций веществ, вплоть до 10^{-9} М.

Вольтамперометрическим методом можно определять практически все катионы металлов, многие анионы, неорганические и органические вещества, способные к электрохимическому окислению или восстановлению.

Амперометрическое титрование представляет собой полярографический метод индикации точки эквивалентности при титровании: регистрируется изменение тока при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току (на вольтамперной кривой) одного из участников химической реакции. По зависимости ток—объём титранта находят точку эквивалентности.

Аналитические возможности метода амперометрического титрования широки - почти все элементы и большое число органических соединений.

Достоинство метода — избирательность, так как можно подобрать потенциал, при котором в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси. Нижний предел чувствительности метода 10^{-6} М.

7.1.5 Хроматографические методы

Хроматографические методы обладают наибольшим спектром возможностей для контроля загрязнения различных объектов окружающей среды.

Хроматографические методы основаны на сорбционных процессах - поглощении газов, паров или растворённых веществ твёрдым или жидким сорбентом. Сорбцию можно осуществить двояко: в статических (вплоть до установления равновесия) и динамических условиях. Динамическая сорбция представляет собой процесс, в котором происходит направленное перемещение подвижной фазы относительно неподвижной. Сущность всех хроматографических методов состоит в том, что разделяемые вещества вместе с подвижной фазой перемещаются через слой неподвижного сорбента с разной скоростью вследствие различной сорбируемости. Иными словами, хроматография — это динамический сорбционный процесс разделения смесей, основанный на распределении вещества между двумя фазами, одна из которых подвижна, а другая — неподвижна, и связанный с многократным повторением актов сорбции — десорбции.

Хроматографические методы классифицируют по следующим признакам:

- по агрегатному состоянию смеси, в котором проводят её разделение на компоненты, — газовая, жидкостная и газожидкостная хроматография;
- по механизму разделения - адсорбционная, распределительная, ионообменная,

осадочная окислительно - восстановительная, адсорбционно-комплексобразовательная хроматография и др.;

- по форме проведения хроматографического процесса - колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная, тонкослойная и мембранная);

- по способу получения хроматограмм (фронтальный, вытеснительный, элюентный).

1 Жидкостная адсорбционная хроматография. В жидкостной адсорбционной хроматографии разделение смесей веществ определяется многократным повторением элементарных актов адсорбции и десорбции и различиями в сорбируемости анализируемых веществ. Зависимость массы адсорбированного вещества от его концентрации в растворе при неизменной температуре графически выражается изотермой адсорбции.

2 Высокоэффективная жидкостная хроматография. Хроматографирование на колонке – длительный процесс, поскольку продвижение через пористый носитель под действием силы тяжести очень мало. Для ускорения процесса хроматографирование проводят под давлением. Такой метод называют высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЖХ), он позволил значительно сократить время анализа.

3 Распределительная хроматография - разделение веществ вследствие их различного распределения между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижна, а другая - подвижна. С количественной стороны это распределение характеризуется коэффициентами распределения между двумя растворителями. Применение твёрдого носителя обуславливается необходимостью сделать одну фазу неподвижной. В качестве неподвижной фазы чаще всего используют воду, реже - другие растворители.

4 Ионообменная хроматография - разделение веществ, основанное на обратимом обмене ионов, содержащихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Образование хроматограмм при этом происходит вследствие различной способности к обмену ионов хроматографируемого раствора. В качестве элюента (вымывающего вещества) применяют растворы электролитов.

5 Осадочная хроматография - разделение веществ вследствие образования малорастворимых осадков в определённом порядке, который обуславливается их растворимостью. По мере фильтрации раствора через осадочно-хроматографическую колонку, содержащую осадитель, многократно повторяются элементарные процессы образования и растворения осадков, что обеспечивает разделение веществ. Растворимость осадков и произведение растворимости (или активности) выступают основой законосадочной хроматографии. Возможность повторения элементарного процесса обеспечивается закреплением осадков в месте их образования, в противном случае осадки будут сползать вниз, по колонке и хроматограмма не образуется.

6 Редокс-хроматография - разделение веществ вследствие неодинаковой скорости окислительно-восстановительных реакций, протекающих в колонке.

Разделение веществ обусловлено соответствующими редокс-потенциалами реагирующих веществ. Колонку, содержащую восстановитель, называют восстановительной, содержащую окислитель - окислительной. При хроматографировании раствора восстановителей на окислительной колонке зоны располагаются сверху вниз в порядке возрастания их окислительно-восстановительных потенциалов, на восстановительной — наоборот.

7 Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография — разделение веществ вследствие различия в константах устойчивости соответствующих комплексных соединений образующихся в колонке. В качестве носителя используют сорбент, удерживающий комплексобразователь и продукты его реакции с исследуемыми веществами. Образующиеся комплексные соединения поглощаются носителем вследствие большой прочности связи между молекулами комплекса и поверхностью носителя. В качестве комплексобразующих реагентов применяют диметилглиоксим, 8-оксихинолин, таннин и др.

8 Газо-адсорбционная хроматография - разделение смеси газов на твёрдом сорбенте. В качестве сорбента (неподвижной фазы) используют активное дисперсное твёрдое вещество: активный уголь, силикагель, цеолиты. В качестве подвижной фазы, в которой содержится разделяемая смесь газов, применяют газ-носитель: аргон, воздух, гелий, водород и др. Исследуемая смесь газов, передвигаясь вместе с газом-носителем вдоль колонки, разделяется на отдельные компоненты вследствие различной их адсорбируемости.

9 Газо-жидкостная хроматография - разделение газовой смеси вследствие различной растворимости компонентов пробы в жидкости или различной стабильности образующихся комплексов. неподвижной фазой служит жидкость, нанесённая на инертный носитель, подвижной - газ. Этот вариант газовой хроматографии по существу физико-химического процесса разделения относится к распределительной хроматографии.

Проведение опыта

1 Подготовка газоанализатора к работе


1.1 При хранении аккумуляторного блока отдельно от газоанализатора, необходимо установить его в корпус газоанализатора, для этого:

- состыковать аккумуляторный блок с основанием газоанализатора и закрепить его винтом;
- перед включением газоанализатора, при необходимости, зарядить аккумуляторную батарею, предварительно со штуцеров снять заглушки.



1.2 Проверка работоспособности газоанализаторов


ВНИМАНИЕ! Если газоанализатор находился в условиях, резко отличающихся от рабочих, его необходимо выдержать перед включением в упаковке в нормальных условиях в течение 4 ч.



1.3 Для проверки работоспособности газоанализатора необходимо:

- включить газоанализатор, нажав на кнопку «», при этом раздастся звуковой сигнал, на ЖКИ появится надпись на верхней строке - «АНКАТ-7664М», на нижней строке слева - версия программного обеспечения, справа – контрольная сумма. Прогреть газоанализатор;

1.4 После прогрева газоанализатор переходит в режим измерения, при этом на верхней строке отображаются измеряемые компоненты, а на нижней строке их числовые значения. Единицы измерения вынесены на лицевую панель напротив соответствующих измеряемых компонентов;

1.5 Наилучшую контрастность индикатора газоанализаторов АНКAT-7664М, АНКAT-7664М-01 ... АНКAT-7664М-09 установить в режиме измерения при помощи кнопок «» и «».







1.6 Для включения/выключения подсветки индикатора необходимо нажать кнопку «». При кратковременном нажатии подсветка включается примерно на 10 с, при долгом нажатии (2 с) подсветка включена постоянно до выключения той же кнопкой;

1.7 Для проверки работоспособности побудителя расхода подключить трубку ПВХ и ротаметр РМ-А-0,063 ГУЗ кл.4, входящие в комплект ЗИП. Включить побудитель расхода нажатием кнопки «». По показанием ротаметра убедиться, что расход, создаваемый побудителем расхода не менее 0,3 л/мин. Для выключения побудителя расхода повторно нажать кнопку «»


2 Система меню газоанализатора




2.1 Система меню газоанализатора базируется на:

- меню оператора - «РЕЖИМЫ РАБОТЫ. ПОРОГИ»;
- меню регулировки - «РЕГУЛИРОВКА. НАСТРОЙКА»;
- меню настроек предприятия-изготовителя - «ОТЛАДКА» - доступна только на предприятии-изготовителе и предприятиях, производящих сервисное обслуживание и ремонт газоанализаторов.

В выбранном оператором меню переход по пунктам происходит циклически: вниз – при нажатии кнопки «» и вверх при нажатии кнопки «». Выбор альтернативы «да/нет», а также редактирование численных значений осуществляется кнопками «» «», запоминание результата выбора и редактирование при помощи кнопки «». Выход в режим измерения из любого подменю осуществляется при помощи кнопки «».

2.2 Подменю «РЕЖИМ РАБОТЫ»

- Данное подменю позволяет проконтролировать напряжение аккумуляторной батареи, провести полный разряд батареи, установить и отменить расчет средневзвешенной концентрации по всем определяемым компонентам за 8 ч (рабочая смена) работы газоанализатора.
- Для входа в подменю режима измерения нажать кнопку «», при помощи










кнопки «  » «  » выбрать пункт «РЕЖ/РАБ» (надпись будет мерцать), нажать кнопку «  », при этом осуществляется переход к просмотру значения напряжения аккумуляторной батареи.

3 Порядок работ.

3.1 К работе с газоанализатором допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности и изучившие настоящее руководство по эксплуатации. Газоанализаторы осуществляют непрерывное измерение концентрации определяемого компонента и выдачу сигнализации об увеличении (уменьшении) концентрации относительно установленных пороговых значений. Показания на цифровом ЖКИ газоанализаторов соответствуют содержанию:

- объемной доли CO_2 , O_2 % , об.доли
- объемной доли CH_4 , C_3H_8 , ΣCH % , НКПР
- массовой концентрации CO , H_2S , SO_2 , NO_2 мг/м³

3.2 Для газоанализаторов возможна кратковременная работа в течение 30 мин при повышенном содержании пыли. Для газоанализаторов АНКАТ-7664М, -01,-02, -04 возможна кратковременная работа в течение 30 мин при температуре окружающего воздуха в диапазоне от минус 30 до минус 20 °С.

3.3 В газоанализаторах предусмотрен расчет средневзвешенного значения концентрации по всем измерительным каналам за 8 ч (рабочая смена) работы. Для расчета среднего значения необходимо в меню «РЕЖИМ РАБОТЫ» активизировать соответствующее подменю (с помощью кнопок «  » и «  » выбрать альтернативу «да» и нажать кнопку «  »). Для остановки расчёта среднего значения необходимо при помощи кнопок «  » и «  » выбрать альтернативу «нет» и нажать кнопку «  », при этом результаты расчёта сохраняются. Для сброса результатов расчета в меню «РЕГУЛИРОВКА НАСТРОЙКА» активизировать соответствующее подменю «НАСТРОЙКА» (при помощи кнопок «  » и «  » выбрать альтернативу «ДА» и нажать кнопку «  »). При выключении газоанализатора результаты расчета средневзвешенного значения концентрации теряются. При достижении времени, равного 8 ч, расчет останавливается.

3.4 При диффузионном заборе пробы необходимо снять крышку, предварительно отвернув три винта. Чтобы исключить потерю крышки, на чехле имеется резьбовая втулка, к которой при помощи одного из крепежных винтов крепится крышка. Рабочее положение газоанализатора при креплении на пояском ремне оператора – отсеком датчиков вниз. Для снятия показаний газоанализатор приподнимается и поддерживается рукой для наилучшего зрительного восприятия информации.

3.5 Для принудительного забора пробы необходимо закрепить на отсеке датчиков крышку посредством винтового соединения (три крепежных винта). Подсоединить

к входному штуцеру пробозаборник. Забор производить при помощи встроенного побудителя расхода или меха резинового.

Определить концентрации кислорода (O_2), диоксида метана (CH_4), оксида углерода (CO) спомощью газоанализатора АНКАТ-7664М :

- 1 в помещении (лаборатории);
- 2 на улице;
- 3 в местах интенсивного движения транспорта.

Обработка результатов измерений

- 1 С помощью ГОСТ 12.1.005-88 и ГН 2.1.6.1338-03 определить ПДК анализируемых компонентов в атмосферном воздухе и сравнить с полученными результатами.
- 2 Полученные результаты свести в таблицу для сравнения.
- 3 Дать предложения по улучшению экологии в местах отбора и замера качества воздуха.

Отчет по работе

Отчет по работе должен включать следующие пункты:

- титульный лист.
- наименование и цель работы.
- схему опытной установки.
- таблицу наблюдений.
- обработку результатов опыта.
- выводы по результатам работы

Контрольные вопросы

- 1 Общие представления о мониторинге окружающей среды.
- 2 Экологический контроль.
- 3 Аппаратура и методика отбора проб.
- 4 Стандарты качества атмосферного воздуха.
- 5 Современные методы контроля загрязнения воздушной среды.

Подписи исполнителей

Подпись преподавателя

8 Лабораторная работа 6

Определение концентрации диоксида азота (NO_2), диоксида серы (SO_2), дозврывоопасных концентраций суммы предельных углеводородов (C_nH_m)

Количество аудиторных часов – 4 часа.

Количество часов на самостоятельную работу студента - 2 часа.

Цель работы

- 1 Закрепление знаний по разделу «Контроль загрязнения атмосферного воздуха».
- 2 Проведение измерений концентрации диоксида азота (NO_2), диоксида серы (SO_2), дозврывоопасных концентраций суммы предельных углеводородов (C_nH_m) в атмосферном воздухе оптико - акустическим методом.
- 3 Освоить принцип работы газоанализатора АНКAT-7664М

Необходимое оборудование и материалы

Газоанализатора АНКAT-7664М

Устройство прибора

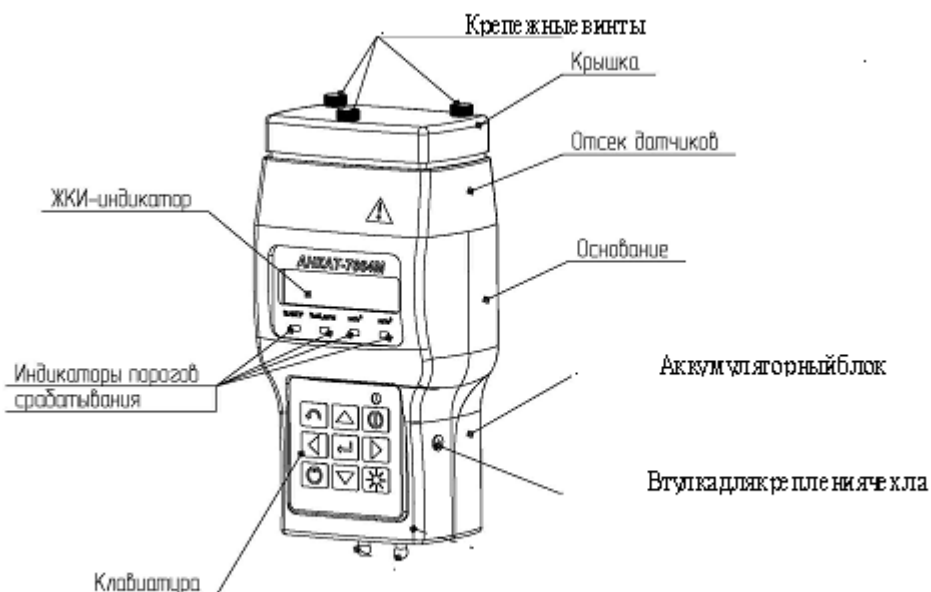


Рисунок 8.1- Газоанализатора АНКAT-7664М

Конструктивно газоанализатор состоит из:

- 1 основания, внутри которого закреплена измерительная плата;
- 2 лицевой панели, в верхней части которой расположен экран

цифрового индикатора, индикаторы единичные красного цвета - для выдачи аварийной сигнализации и акустическое отверстие. В нижней части находится пленочная клавиатура. Внизу на торцевой части лицевой панели расположены входной «ВХОД» и выходной «ВЫХОД» штуцеры, а также закрытый заглушкой разъем для подключения ЭВМ по интерфейсу RS-232 (только для газоанализаторов АНКАТ-7664М - 10 ... 14). На боковых стенках лицевой панели расположены втулки для крепления чехла;

3 отсека датчиков, в котором находятся датчики на несколько газов в соответствии с исполнением газоанализатора и плата датчиков. Соединение платы с датчиками осуществляется посредством разъемных соединений;

4 аккумуляторного блока, который включает в себя аккумуляторную батарею, состоящую из залитых компаундом платы искрозащиты и подобранных по емкости аккумуляторов типоразмера АА. Аккумуляторный блок соединяется с основанием посредством разъемного соединения и закрепляется при помощи винта, который пломбируется организацией, осуществляющей эксплуатацию газоанализатора;

5 сверху к отсеку датчиков при помощи крепежных винтов присоединяется крышка, закрывающая датчики и участвующая в организации газового тракта для пробы, подаваемой принудительным способом через входной штуцер.

Управление режимами работы, корректировка показания осуществляется при помощи клавиатуры, расположенной на лицевой панели газоанализатора и включающей следующие кнопки:

- | | |
|--|-------------|
| - Кнопка включения/выключения газоанализатора
газоанализатора | « ① » |
| - Кнопка перехода между разными экранами | « Δ » « ▽ » |
| - Кнопка перехода внутри экрана | « ▷ » « ◁ » |
| - Кнопка выхода из различных режимов в режим измерения | « ↶ » |
| - Кнопка включения /выключения побудителя расхода | « ▲ » |
| - Кнопка ввода и заполнения результатов редактирования | « ↵ » |
| - Кнопка включения/выключения экрана | « ☀ » |

Таблица 8.1 - Диапазоны измерений газоанализатора АНКAT-7664М

Обозначение измерительного канала	Единица физической величины	Диапазон измерений
ΣCH	%, НКПР	0 - 99
O ₂	объёмная доля, %	0 - 30
CO	мг/м ³	0 - 200
H ₂ S	мг/м ³	0 - 40
NO ₂	мг/м ³	0 - 10
SO ₂	мг/м ³	0 - 20
H ₂ S	мг/м ³	0 - 20
CO ₂	объёмная доля, %	0 - 10
C ₃ H ₈	%, НКПР	0 - 50
E _x	%, НКПР	0 - 50
CH ₄	объёмная доля%	0 - 4,4

Газоанализаторы АНКAT-7664М предназначены для непрерывного автоматического измерения объёмной доли кислорода (O₂), диоксида углерода (CO₂), пропана (C₃H₈), метана (CH₄), массовой концентрации оксида углерода (CO), сероводорода (H₂S), диоксида азота (NO₂), диоксида серы (SO₂), дозврывоопасных концентраций метана, горючих газов и паров, их смесей (E_x), дозврывоопасных концентраций суммы предельных углеводородов (C_nH_m) в воздухе рабочей зоны, а также сигнализации о превышении концентрацией определяемых компонентов установленных пороговых значений.

Область применения газоанализаторов – контроль содержания вредных веществ, взрывоопасных газов и паров, кислорода в воздухе производственных, административных, жилых помещений и открытых пространств, а также объектов морского транспорта.

Газоанализаторы представляют собой носимые приборы непрерывного действия.

Принцип действия газоанализаторов:

- термохимический по измерительному каналу дозврывоопасных концентраций метана, горючих газов и паров, их смесей;
- оптико-абсорбционный по измерительным каналам дозврывоопасных концентраций суммы предельных углеводородов (C_nH_m), объёмной доли диоксида углерода, пропана и метана;

- электрохимический по измерительным каналам объёмной доли кислорода, массовой концентрации оксида углерода, сероводорода, диоксида азота и диоксида серы.

Способ забора пробы диффузионный или принудительный. Принудительный забор пробы обеспечивается встроенным побудителем расхода или с помощью меха резинового.

Теоретические основы метода

Чётких границ между физико-химическими и физическими методами нет. Их часто называют инструментальными.

В данном курсе рассматриваются такие инструментальные методы как:

- 1 спектрофотометрия и фотометрия, позволяющие определять содержание почти всех элементов в воздухе, воде и почве;
- 2 атомно-эмиссионная спектрометрия, эмиссионная фотометрия пламени, применяемые, в основном, для определения металлов (особенно микроэлементов);
- 3 атомно-абсорбционная спектрометрия, всё чаще применяемая для определения микроэлементов;
- 4 флуориметрия, перспективна для определения микроэлементов и органических веществ;
- 5 потенциометрия (ионометрия), применяемая для определения содержания различных ионов (K, Na, Ca²⁺, Cl, Br, и др.), pH;
- 6 вольтамперометрия, используемая для определения микроэлементов и органических веществ;
- 7 газожидкостная хроматография, для анализа сложных смесей органических веществ.

8.1 Спектроскопические методы

Спектроскопическими методами анализа называются методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. Различают методы атомной и молекулярной спектроскопии. Методы атомной спектроскопии основаны на явлениях поглощения (например, атомно-абсорбционный) и испускания (например, эмиссионная фотометрия пламени) света свободными атомами, а также их люминесценции (например, атомно-флуоресцентный). Методы оптической молекулярной спектроскопии в зависимости от характера взаимодействия излучения с исследуемым веществом и способу его измерения делят на: абсорбционную спектроскопию, нефелометрию, турбидиметрию, люминесцентный анализ.

1 Абсорбционная спектроскопия, т.е. анализ по поглощению излучения включает:

- Спектрофотометрический анализ - основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определённой длине волны λ , эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;
 - Фотокolorиметрический анализ - основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнении её с интенсивностью окраски стандартного раствора с применением упрощённых способов монохроматизации (светофильтры).
- 2 Анализ, основанный на использовании рассеяния света взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении света в результате светорассеяния (турбидиметрия).
- 3 Молекулярный люминесцентный анализ (флуориметрический) основан на измерении интенсивности излучения, испускаемого в результате поглощения фотонов молекулами.

8.1.1 Методы молекулярной спектроскопии

В абсорбционной спектроскопии используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой (традиционно называют спектрофотометрия) и ИК-областях спектра (ИК-спектрометрия). Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400...760 нм. Энергия фотонов в этих областях спектра достаточна для переходов электронов в молекуле с одного энергетического уровня на другой. Основной вклад в изменение энергии молекулы вносит электронный переход, но у молекулы чисто электронный переход не осуществим - он сопровождается изменением колебательной и вращательной энергий. Поэтому молекулярный спектр поглощения состоит из множества спектральных линий. Линии с близкой энергией сливаются в одну полосу поглощения. Возвращаясь в исходное состояние, молекула чаще теряет поглощённую энергию в виде теплоты, реже — в виде излучения. Поскольку возбуждаемых молекул по сравнению с их общим числом мало, выделившаяся теплота не влияет на состояние изучаемой системы.

Методы спектрофотометрии:

Метод УФ-спектрофотометрии основан на определении веществ по собственному поглощению света. Многие органические соединения, растворённые в том или ином растворителе, характеризуются способностью поглощать УФ-лучи. Анализ проводят без предварительной обработки исследуемого раствора, он основан только на собственном поглощении определяемых веществ. При таких определениях достигается довольно высокая чувствительность (0,2...0,5 мкг/см³). В качестве растворителей используют воду, этилен, гексан, гептан, изооктан и др. Очень важно, чтобы растворитель не

содержал примесей, поглощающих в той же области, что и исследуемые вещества. Измерения светопоглощения проводят главным образом в диапазоне 220...370 нм. При более низких значениях длин волн сильнее сказывается влияние посторонних веществ. Метод УФ-спектрофотометрии применяют при анализе пестицидов и при контроле вредных веществ (антибиотиков) на предприятиях фармацевтической промышленности на участках сушки и фасовки препаратов, где сопутствующие примеси практически отсутствуют.

Нефелометрия и турбидиметрия. При прохождении света через дисперсные системы (аэрозоли, суспензии, эмульсии) происходит рассеяние или поглощение излучения частицами дисперсной фазы. Это явление положено в основу нефелометрии и турбидиметрии.

Нефелометрический метод основан на измерении интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами. При турбидиметрическом методе анализа измеряют ослабление интенсивности светового потока при прохождении через дисперсную систему. Чувствительность нефелометрических и колориметрических методов примерно одинакова, но первые характеризуются несколько более высокими погрешностями измерений. Отечественная промышленность выпускает нефелометр жидкостной фотоэлектрический с микро-ЭВМ типа НФО и турбидиметр фотоэлектрический УФ.

Инфракрасная спектрометрия. Спектры поглощения в инфракрасной области связаны с изменением колебательного и вращательного энергетического состояния молекул и содержат чрезвычайно специфичную информацию о строении химических соединений и наличии в их молекулах различных функциональных групп. Вследствие этого ИК-спектрометрия стала высокоэффективным методом идентификации органических веществ и расшифровки их структуры. ИК-область спектра — 0,8.. 200 мкм.

С целью снижения влияния содержащихся в атмосферном воздухе CO_2 и паров воды (интенсивно поглощающих излучение в фундаментальной области спектра 2,5...50 мкм) в ИК-спектрометрах используют двулучевые оптические системы.

В качестве источника излучения применяют глобар и штифт Нернста. Глобар представляет собой стержень из карбида кремния, нагреваемый электрическим током до 1300.. 1700 °С, а штифт Нернста в виде полого стержня длиной 3 см изготавливают из оксидов циркония и иттрия.

Ввиду того, что стекло плохо пропускает ИК-лучи, в ИК-спектрометрах используют отражающую, а не пропускающую оптику и применяют монохроматоры с дифракционной решёткой. Многие типы фотоэлементов нечувствительны к электромагнитному излучению с длиной волны более 1 мкм, поэтому ИК-излучение обнаруживают и измеряют по вызываемому им тепловому эффекту с помощью чувствительной термопары, термометра сопротивления или полупроводниковых и пневматических детекторов.

Пробы, исследуемые методом ИК-спектromетрии, могут быть твёрдыми, жидкими и газообразными. Чаще всего имеют дело с жидкими пробами, кюветы для которых представляют собой две пластины из прозрачного для ИК-излучения материала с очень незначительным зазором между ними. Жидкие пробы вводят в кюветы с помощью шприца, а при использовании разборных кювет пробу наносят на одну из пластин, к которой затем прижимают другую и закрепляют в специальном держателе. Кюветы для газообразных проб аналогичны жидкостным, но имеют большие размеры поглощающего слоя (5... 10 см). При определении в газе микропримесей торцы стен кюветы заменяют полированными зеркальными поверхностями, многократно отражающими ИК-излучение и тем самым существенно увеличивающими эффективную толщину поглощающего слоя (1... 100 м).

Исследование твёрдых образцов может быть осуществлено наиболее просто путём растворения их в соответствующей жидкости. Для растворения твёрдых органических веществ в практике ИК-спектromетрии применяют тетрахлометан, хлороформ и сероуглерод.

Твёрдые пробы, нерастворимые в обычных жидких средах, готовят к анализу путём тщательного измельчения с таким расчётом, чтобы размеры частиц не превышали длину волн используемой области ИК-спектра (2.. 3 мкм). Типы приборов для исследований в ИК-области спектра представлены в табл. 8.1.

Флуориметрический метод анализа основан на возбуждении электронных спектров испускания молекул определяемого вещества при внешнем УФ-облучении и измерении интенсивности их фотолюминесценции. Для возникновения явления люминесценции молекулы вещества необходимо перевести из основного состояния в возбуждённое с длительностью его существования, достаточной для осуществления излучательного электронного перехода из возбуждённого состояния в основное.

Флуоресценция - это процесс излучательного перехода с низшего возбуждённого синглетного состояния в основное. Длительность этого процесса составляет порядка $10^{-9}...10^{-7}$ с. Энергия фотона, испущенного в результате флуоресценции, ниже, чем энергия поглощённого фотона. Поэтому спектр флуоресценции молекулы находится в области более длинных волн по сравнению с её же спектром поглощения (правило Стокса— Ломмеля).

Видно, что эти спектры зеркально симметричны друг другу. Причина состоит в схожести строения колебательных уровней энергии в основном и возбуждённом состоянии.

Фосфоресценция — свечение, продолжающееся некоторое время и после прекращения его возбуждения. Эти явления объясняются неодинаковым механизмом возвращения возбуждённой молекулы в основное состояние. Длительность процесса фосфоресценции составляет $10^{-3}...10$ с.

В люминесцентном методе анализа зависимость аналитического сигнала (интенсивности люминесценции) от концентрации вещества сложнее, чем в

абсорбционном (закон Бугера—Ламберта—Бера). Она зависит от квантового выхода люминесценции Q . Важно отметить, что, в отличие от оптической плотности, интенсивность люминесценции прямо пропорциональна интенсивности источника света. Чем выше интенсивность источника, тем больше и аналитический сигнал.

По сравнению с методом абсорбционной спектроскопии люминесцентный метод характеризуется более широким динамическим диапазоном концентраций, достигающим трёх порядков ($10^{-7} \dots 10^{-4}$ М).

В то же время область линейности градуировочной зависимости в люминесцентном методе невелика. С ростом концентрации (особенно при концентрациях выше 10^{-4} М) градуировочный график заметно отклоняется вниз. Причинами являются эффект концентрационного тушения люминесценции и самопоглощение.

Тушение люминесценции происходит в результате столкновения возбуждённой молекулы с другими молекулами. Самопоглощение состоит в поглощении части испускаемого света слоем люминесцирующего вещества.

Для измерения флуоресценции используют спектрофлуориметры и флуориметры, для измерения фосфоресценции — фосфориметры.

Люминесценцию широко применяют для определения органических веществ (например, витамины, лекарства, наркотики). В неорганическом анализе люминесцентный анализ используют в основном для определения редкоземельных элементов, а также малых количеств примесей в полупроводниковых материалах.

Отечественная промышленность выпускает спектрофотометр Флюорат-02.

8.1.2 Методы атомной спектроскопии

Атомно-эмиссионная спектрометрия. Принцип метода заключается в следующем: атому сообщается энергия обычно посредством соударений с высокотемпературными атомами и молекулами в источнике, где происходит атомизация и возбуждение, которое сводится к электронным переходам внутри атома с более низких уровней на более высокие. Образовавшийся возбуждённый атом может потерять приобретённую энергию в процессе излучения и вернуться в первоначальное состояние. Кроме указанного перехода, возможны и другие переходы с более высоких уровней энергии на более низкие, что приводит к возникновению серии эмиссионных линий одного элемента.

Интенсивность излучения при данной концентрации атомов определённого элемента в источнике пропорциональна температуре источника возбуждения. Однако при более высоких температурах большую роль начинает играть ионизация; спектр становится более сложным и быстро возрастает эмиссионный фон источника.

Основными достоинствами атомно-эмиссионного метода являются низкие аналитические пределы обнаружения многих элементов, относительно

несложное оборудование, хорошая селективность, быстрота выполнения анализа и возможность одновременного многоэлементного определения. Основные ограничения связаны с типом используемого источника возбуждения и неразделенностью процессов атомизации и возбуждения.

Эмиссионная фотометрия пламени. Эмиссионный пламенно-фотометрический анализ основан на изменении интенсивности излучения атомов, возбуждённых в пламени, электрической дуге, искре.

Анализируемый раствор вводят в пламя горелки; при этом первоначально атомы анализируемого вещества, поглощая энергию пламени, возбуждаются, т.е. некоторые электроны их переходят на более удалённые от ядра орбиты. Но затем, в результате обратного перехода электронов, энергия выделяется в виде излучения определённой длины волны. Получающиеся при этом спектры называются *спектрами испускания* или *эмиссионными спектрами*, откуда и название метода — эмиссионная фотометрия пламени.

Эмиссионные спектры в пламени довольно просты и состоят из нескольких спектральных линий, отличающихся характерной для каждого элемента длиной волны. Это позволяет по резонансному излучению различать анализируемые металлы, использовать эти спектры не только для качественного, но и для количественного анализа. Последний основан на том, что в определённом интервале концентрации анализируемого вещества интенсивность излучения атомов пропорциональна содержанию их в растворе, введённом в пламя. Характерную для элемента спектральную линию выделяют с помощью светофильтра, направляют на фотоэлемент, измеряют силу возникшего в нём тока гальванометром и определяют интенсивность излучения. Содержание определяемого элемента находят по градуировочному графику, полученному для серии стандартных растворов.

Атомно-абсорбционная спектрометрия - это аналитический метод определения элементов, основанный на поглощении излучения свободными (невозбуждёнными) атомами.

В атомно-абсорбционном анализе имеют дело в основном с абсорбцией резонансного излучения, представляющего собой характеристичное излучение, соответствующее переходу электрона из основного состояния на ближайший более высокий энергетический уровень.

В ходе определения часть анализируемого образца переводят в атомный пар (аэрозоль) и измеряют поглощение этим паром излучения характеристичного для определяемого элемента. Атомный пар получают распылением раствора анализируемого вещества в пламени. При этом небольшая часть атомов возбуждается пламенем, большая часть их остаётся в основном (невозбуждённом) состоянии. Невозбуждённые атомы элемента, находящиеся в плазме в свободном состоянии, поглощают характеристичное резонансное излучение определённой для каждого элемента длины волны. Вследствие этого

оптический электрон атома переходит на более высокий энергетический уровень и одновременно пропускаемое через плазму излучение ослабляется.

Использование резонансного излучения делает этот процесс высокоселективным. Метод обладает достаточной чувствительностью (предел обнаружения достигает 10^{-3} мкг/см³). Ошибка этого метода не превышает 1...4%.

Зависимость степени поглощения излучения от концентрации атомов описывается законом Бугера— Ламберта-Бера.

В целом атомно-абсорбционный анализ регистрирует поглощение узкой линии излучения атомами, находящимися в невозбужденном состоянии и обладающими узким пиком поглощения. Поэтому наряду с высокой селективностью этот метод практически свободен от эффектов спектрального наложения, столь характерных для эмиссионной спектроскопии. Мало чувствителен метод и к изменениям температуры пламени.

Благодаря высокой чувствительности и селективности, метод позволяет работать с малыми количествами веществ. Предварительная обработка анализируемых образцов сводится к минимуму, а измерительные операции достаточно просты и не требуют много времени.

В агрохимической службе атомно-абсорбционный анализ используют для определения обменных ионов натрия, калия, кальция и магния в почвах после извлечения 1М раствором хлорида аммония, а также кальция и магния после экстракции из почвы 0,5 М уксусной кислотой.

Метод используется также в экологических исследованиях, при изучении загрязнения почв свинцом и никелем. Применяется он и при более обширных экологических исследованиях, требующих определения полного содержания минеральных веществ в почвах.

В растительных материалах (после мокрого или сухого озоления) атомно-абсорбционным методом определяют содержание микроэлементов: цинка, меди, марганца, а также железа и магния.

В пищевых (и кормовых) продуктах металлы могут присутствовать как в виде полезных минеральных веществ, так и в виде нежелательных токсичных элементов. Атомно-абсорбционный анализ используется для определения содержания свинца и меди в мясе и мясных продуктах, цинка, ртути и мышьяка в пищевых и кормовых продуктах растительного происхождения. Следы металлов определяют во фруктовых соках и напитках.

Атомно-абсорбционная спектроскопия находит применение в анализе природных вод (речной и морской воды), а также промышленных сточных вод на содержание следов металлов.

8.1.3 Электрохимические методы

В основе электрохимических методов анализа и исследования лежат процессы, протекающие на электродах или в межэлектродном пространстве. Известны две разновидности электрохимических методов: без протекания

электродной реакции (кондуктометрия) и основанные на электродных реакциях - в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Все электрохимические измерения проводятся с использованием *электрохимической ячейки* — раствора, в который погружены электроды. Электродов может быть два или три: *индикаторный*, действующий как датчик, реагирующий на состав раствора или другой фактор воздействия, либо *рабочий* электрод, если под действием тока в электролитической ячейке происходит значительное изменение состава раствора, электрод *сравнения* и иногда *вспомогательный* электрод. Электрод сравнения служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного (рабочего) электрода. Вспомогательный электрод включают вместе с рабочим электродом в цепь, через которую проходит электрический ток. На электродах происходят различные физические и химические процессы, о степени протекания которых можно судить путём измерения напряжения, силы тока, электрического сопротивления, электрического заряда или подвижности заряженных частиц в электрическом поле.

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

Потенциометрия. В основе потенциометрии лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона, описываемая уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a ;$$

где: E_0 — стандартный электродный потенциал; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; n — число электронов, участвующих в реакции; a — активность. В случае окислительно - восстановительной реакции активность определяется отношением концентраций окислителей и восстановителей. В качестве индикаторных электродов при этом обычно используют инертные металлы (Pt, Au и др.).

Для измерения потенциала необходимо составить гальванический элемент из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения, а также иметь прибор для измерения потенциала индикаторного электрода в условиях, близких к термодинамическим, т.е. без отвода заметного тока от гальванического элемента, что неизбежно при замыкании цепи.

В потенциометрии используют два класса индикаторных электродов:

3) *электронно-обменные*, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов (металлические электроды: первого, второго рода и окислительно-восстановительные);

4) *ионселективные*, на межфазных границах которых протекают реакции с участием ионов (мембранные или ионообменные).

Различают *активные* и *инертные* металлические электроды. Активные металлические электроды изготавливают из металлов (Ag, Cu, Zn, Cd, и др.), образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной полуреакции. Любой из таких электродов в растворе, содержащем собственные ионы, приобретает потенциал, обратимо изменяющийся при изменении активности этих ионов. Электроды, потенциал которых обратимо зависит от активности собственных ионов в растворе, называют *электродами II рода*. Активные металлические электроды можно применять для определения не только собственных ионов, но и для определения анионов, образующих с этими ионами малорастворимые или комплексные соединения. Электроды, потенциалы которых обратимо зависят от активности ионов, образующих малорастворимые соединения, называются *электродами II рода*. Такие электроды служат электродами сравнения (хлоридсеребряный, каломельный).

Инертные металлические электроды изготавливают из благородных металлов (Pt, Au). Они служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и их потенциалы являются функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции. Эти электроды применяют в потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании.

Особое место в потенциометрии занимают *ионселективные электроды (ИСЭ)* - это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от $\lg a$ определяемого иона в растворе.

Аналитические методы, базирующиеся на использовании ИСЭ, называют *ионометрией*. Они позволяют проводить непосредственное определение и катионов, и анионов. К числу наиболее распространённых ионов, определяемых при помощи ИСЭ, относятся ионы натрия, кальция, калия, фторид-, хлорид-, нитрит- и сульфид-ионы. ИСЭ позволяют также определять концентрации растворённых газов, например аммиака, оксидов азота и диоксида углерода. Круг определяемых ионов может быть значительно расширен, если использовать косвенные методы: например, алюминий, марганец, никель и сульфат можно определять титриметрически.

Ионометрия отличается от других физико-химических методов прежде всего простотой методик, а необходимые измерительные приборы относятся к числу наиболее дешёвых. ИСЭ изготавливают серийно, они просты в эксплуатации, не требуются специальных условий для их хранения. Подготовка к определению и собственно определение занимают сравнительно мало времени. Ионометрические измерения благодаря имеющимся портативным вариантам

ИСЭ и специальным иономерам можно проводить не только в лаборатории, но и непосредственно в цехе, на заводской площадке.

Электроды характеризуются хорошей чувствительностью, часто их применяют для определения низких концентраций (1 нг/см^3). Прямое определение можно проводить в любом объёме анализируемой жидкости, а сама жидкость может быть окрашенной, вязкой, непрозрачной и содержать взвешенные частицы. Соединения или ионы, мешающие определению данным ИСЭ, можно замаскировать или удалить.

Важнейшей составной частью большинства ИСЭ является *полупроницаемая мембрана* - тонкая плёнка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать преимущественно ионы только одного вида. Различают четыре типа ионоселективных электродов.

- *Электроды с гомогенной мембраной* - электроды с мембраной, изготовленной из гомогенного порошкообразного или кристаллического материала. Мембраны бывают жидкие, газопроницаемые, твёрдые. Через мембрану осуществляется селективный перенос химических соединений между этими растворами.

- *Электроды с гетерогенной мембраной* - электроды, в которых электродноактивное вещество распределено в инертной матрице, например, силиконовой резине. Поскольку добиться равномерного распределения активного вещества в инертной матрице довольно сложно, показания этих электродов не отличаются надёжностью, что является причиной их довольно ограниченного применения.

- *Электроды с жидкой мембраной* — электроды, в которых мембрана представляет собой раствор ионных или нейтральных соединений в органическом растворителе. Носитель может быть пористым (фильтры, пористое стекло) или не пористым (стекло, инертный полимер — поливинилхлорид). Находящийся в мембране жидкий ионообменник обеспечивает отклик электрода на определяемый ион.

- *Стекланные электроды* — электроды, селективность которых по отношению к тем или иным ионам определяется химическим составом стекла. К стекланным электродам относят водородные электроды, селективные по отношению к однозарядным ионам.

Срок службы электродов определяется отрезком времени, в течение которого электродная функция остаётся постоянной и сокращается из-за механических повреждений или химического воздействия на электродно-активное вещество (отравление мембраны). Электроды с жидкими мембранами выходят из строя из-за вымывания из мембраны электродно-активного соединения в процессе её использования.

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе (прямая потенциометрия, ионометрия), а также для индикации точки эквивалентности

при титровании по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования (потенциометрическое титрование). При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциал определяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования.

Для определения концентраций ионов с помощью ИСЭ используют различные методы.

Метод градуировочного графика - измеряют ЭДС в стандартных растворах с известными концентрациями определяемого вещества. На полулогарифмической диаграммной бумаге строят зависимости измеренного напряжения от концентрации.

Титриметрические методы позволяют увеличить число частиц, определяемых с помощью данного электрода, и улучшить воспроизводимость результатов определения. Различают три способа титрования с помощью ИСЭ: *S*-, *T*- и *D*-титрования.

При *S-титровании* применяются ИСЭ, чувствительный к определяемому веществу. Титрантом служит раствор соединения, образующего с определяемым веществом малорастворимый или устойчивый комплекс. По мере приближения к точке эквивалентности концентрация свободных частиц уменьшается, соответственно меняется ЭДС, которая резко изменяется вблизи точки эквивалентности.

При *T-титровании* с помощью ИСЭ контролируют концентрацию титранта. До достижения точки эквивалентности ЭДС меняется незначительно, так как титрант расходуется на связывание определяемого вещества. Наличие избытка титранта приводит к увеличению ЭДС.

Метод R-титрования основан на использовании индикатора, к которому чувствителен ИСЭ.

Методы добавок используют для снижения погрешности определения (связанной с изменением температуры, со сложным составом раствора, с эффектом комплексообразования) и для определения концентрации нескольких веществ, для которых нельзя подобрать чувствительного электрода.

Разработано примерно 30 ИСЭ для определения в основном неорганических ионов и лишь в редких случаях органических. Отечественная промышленность выпускает ионоселективные мембранные электроды для определения следующих ионов: H^+ , K^+ , Na^+ , Ag^+ , NH^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , I^- , Br^- , Cl^- , F^- , SN^- , S^{2-} , NO_3^- , SCN^- , BF_4^- , ClO_4^- . Производятся также электроды для определения окислительно-восстановительного потенциала растворов.

Для измерения и контроля ЭДС, рН и преобразования полученных значений в единицы концентрации или активности используют потенциометрические приборы и иономеры..

8.1.4. Вольтамперометрия

Вольтамперометрическими называют методы анализа, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения. Графическое изображение этой зависимости называют *вольтамперограммой*. Анализ вольтамперограммы даёт информацию о качественном и количественном составах анализируемого раствора.

Для регистрации вольтамперограмм нужна электролитическая ячейка, состоящая из индикаторного электрода (иногда его называют рабочим электродом) и электрода сравнения. Электродом сравнения обычно служит насыщенный каломельный электрод или слой ртути на дне электролизера (донная ртуть). В качестве индикаторного используют ртутный капаящий электрод, микродисковые платиновый или графитовый электроды (вращающиеся или стационарные).

В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы принято делить на полярографию и собственно вольтамперометрию. Если в качестве индикаторного электрода используют ртутный капаящий электрод, то полученные зависимости силы тока от напряжения называют *полярограммами* и соответственно метод анализа — *полярографией*. При работе с любым другим индикаторным электродом, в том числе и со стационарным ртутным, дело имеют с вольтамперометрией.

Полярографическая установка включает в себя резервуар с ртутью, соединённый шлангом с капилляром, погруженным в анализируемый раствор

Электродом сравнения может служить слой донной ртути. В настоящее время, однако, чаще применяют обычные электроды сравнения — каломельный или хлоридсеребряный. Область поляризации ртутного электрода довольно широка: даже в кислых растворах выделение газообразного водорода в результате восстановления ионов водорода наблюдается при потенциалах — 1,2...—1,5 В в зависимости от концентрации кислоты. В нейтральных же и щелочных растворах интервал доступных потенциалов расширяется — 2...2,2 В. Это позволяет изучать и использовать в анализе процессы восстановления многих неорганических и органических веществ. В области положительных потенциалов использование ртутного электрода ограничено процессом окисления металлической ртути при потенциале ~ 0 В в щелочной и при +0,4 В в сернокислой среде.

Внешнее напряжение, налагаемое на полярографическую ячейку, расходуется на изменение потенциала катода (капающего ртутного электрода), потенциала анода (электрода сравнения) и преодоление сопротивления раствора (омическое падение напряжения), т.е. на поляризацию индикаторного электрода расходуется только часть налагаемого напряжения. Но при условии, что площадь поверхности анода во много раз больше, чем у катода, поляризацией анода можно пренебречь, потому что из-за малой плотности тока его потенциал будет оставаться практически постоянным. Если сопротивление раствора

уменьшить, то практически всё налагаемое на ячейку внешнее напряжение расходуется на изменение потенциала индикаторного электрода.

Для снижения сопротивления в анализируемый раствор вводят избыток индифферентного электролита, или просто фона. В качестве фонов пригодны различные соли щелочных и щёлочноземельных металлов, растворы кислот, щелочей, а также разнообразные буферные смеси. Перед измерением необходимо удалить из анализируемого раствора растворённый кислород, так если с помощью полярографа записать зависимость тока, протекающего через ячейку, от потенциала капающего ртутного электрода, то получим полярограмму.

Если с помощью полярографа записать зависимость тока, протекающего через ячейку, от потенциала капающего ртутного электрода, то получим полярограмму. Она содержит в себе как качественную, так и количественную информацию о восстанавливаемом ионе.

Информацию о количестве несёт высота полярографической волны, т.е. сила предельного диффузионного тока. Величина диффузионного тока связана с концентрацией иона в растворе.

Таким образом, предельный диффузионный ток прямо пропорционален концентрации. Существуют три способа количественного определения концентрации вещества: метод градуировочного графика, метод стандартов и метод добавок.

Импульсная полярография. Поляризующее напряжение можно подавать на электрод не непрерывно по линейному закону, как в классической и осциллографической полярографии, а отдельными кратковременными импульсами. Различают нормальную прямоугольную импульсную полярографию и дифференциальную импульсную полярографию - наиболее современные высокочувствительные методы (предел обнаружения до 10^{-8} М).

Переменнотоковая полярография. В этом методе на электроды одновременно с линейно возрастающим постоянным напряжением подают синусоидальной формы переменное напряжение с фиксированной частотой (50 Гц) и небольшой амплитудой (10 мВ). Предел обнаружения составляет $5 \cdot 10^{-7}$ М, разрешающая способность 50 мВ.

Вольтамперометрия основана на изучении и использовании зависимостей ток-потенциал, полученных в электролитической ячейке с любым электродом, кроме капающего ртутного.

Различают прямую, инверсионную и косвенную вольтамперометрию (амперометрическое титрование).

Индикаторным электродом обычно служит вращающийся платиновый или графитный электрод. Они отличаются от капельного ртутного электрода тем, что они имеют другую область поляризации, и поверхность их во время регистрации вольтамперграммы не возобновляется.

Инверсионная вольтамперометрия. Основным принципом инверсионной вольтамперометрии состоит в электрохимическом концентрировании определённого вещества на электроде путём электролиза анализируемого раствора и последующем вольтамперометрическом анализе концентрата. В этом методе используют стационарные электроды (висящая ртутная капля) и плёночные ртутные электроды. Он применим для определения крайне низких концентраций веществ, вплоть до 10^{-9} М.

Вольтамперометрическим методом можно определять практически все катионы металлов, многие анионы, неорганические и органические вещества, способные к электрохимическому окислению или восстановлению.

Амперометрическое титрование представляет собой полярографический метод индикации точки эквивалентности при титровании: регистрируется изменение тока при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току (на вольтамперной кривой) одного из участников химической реакции. По зависимости ток—объём титранта находят точку эквивалентности.

Аналитические возможности метода амперометрического титрования широки — почти все элементы и большое число органических соединений.

Достоинство метода — избирательность, так как можно подобрать потенциал, при котором в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси. Нижний предел чувствительности метода 10^{-6} М.

8.1.5 Хроматографические методы

Хроматографические методы обладают наибольшим спектром возможностей для контроля загрязнения различных объектов окружающей среды.

Хроматографические методы основаны на сорбционных процессах - поглощении газов, паров или растворённых веществ твёрдым или жидким сорбентом. Сорбцию можно осуществить двояко: в статических (вплоть до установления равновесия) и динамических условиях. Динамическая сорбция представляет собой процесс, в котором происходит направленное перемещение подвижной фазы относительно неподвижной. Сущность всех хроматографических методов состоит в том, что разделяемые вещества вместе с подвижной фазой перемещаются через слой неподвижного сорбента с разной скоростью вследствие различной сорбируемости. Иными словами, хроматография — это динамический сорбционный процесс разделения смесей, основанный на распределении вещества между двумя фазами, одна из которых подвижна, а другая — неподвижна, и связанный с многократным повторением актов сорбции — десорбции.

Хроматографические методы классифицируют по следующим признакам:

- по агрегатному состоянию смеси, в котором проводят её разделение на компоненты, — газовая, жидкостная и газожидкостная хроматография;
- по механизму разделения - адсорбционная, распределительная, ионообменная,

осадочная окислительно - восстановительная, адсорбционно-комплексобразовательная хроматография и др.;

- по форме проведения хроматографического процесса - колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная, тонкослойная и мембранная);

- по способу получения хроматограмм (фронтальный, вытеснительный, элюентный).

Жидкостная адсорбционная хроматография. В жидкостной адсорбционной хроматографии разделение смесей веществ определяется многократным повторением элементарных актов адсорбции и десорбции и различиями в сорбируемости анализируемых веществ. Зависимость массы адсорбированного вещества от его концентрации в растворе при неизменной температуре графически выражается изотермой адсорбции.

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Хроматографирование на колонке – длительный процесс, поскольку продвижение через пористый носитель под действием силы тяжести очень мало. Для ускорения процесса хроматографирование проводят под давлением. Такой метод называют высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЖХ), он позволил значительно сократить время анализа.

Распределительная хроматография - разделение веществ вследствие их различного распределения между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижна, а другая — подвижна. С количественной стороны это распределение характеризуется коэффициентами распределения между двумя растворителями. Применение твёрдого носителя обуславливается необходимостью сделать одну фазу неподвижной. В качестве неподвижной фазы чаще всего используют воду, реже — другие растворители.

Ионообменная хроматография - разделение веществ, основанное на обратимом обмене ионов, содержащихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Образование хроматограмм при этом происходит вследствие различной способности к обмену ионов хроматографируемого раствора. В качестве элюента (вымывающего вещества) применяют растворы электролитов.

Осадочная хроматография - разделение веществ вследствие образования малорастворимых осадков в определённом порядке, который обуславливается их растворимостью. По мере фильтрации раствора через осадочно-хроматографическую колонку, содержащую осадитель, многократно повторяются элементарные процессы образования и растворения осадков, что обеспечивает разделение веществ. Растворимость осадков и произведение растворимости (или активности) выступают как основной закон осадочной хроматографии. Возможность повторения элементарного процесса обеспечивается закреплением осадков в месте их образования, в противном случае осадки будут сползать вниз, по колонке и хроматограмма не образуется.

Редокс-хроматография - разделение веществ вследствие неодинаковой скорости окислительно-восстановительных реакций, протекающих в колонке.

Разделение веществ обусловлено соответствующими редокс-потенциалами реагирующих веществ. Колонку, содержащую восстановитель, называют восстановительной, содержащую окислитель - окислительной. При хроматографировании раствора восстановителей на окислительной колонке зоны располагаются сверху вниз в порядке возрастания их окислительно-восстановительных потенциалов, на восстановительной — наоборот.

Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография — разделение веществ вследствие различия в константах устойчивости соответствующих комплексных соединений образующихся в колонке. В качестве носителя используют сорбент, удерживающий комплексобразователь и продукты его реакции с исследуемыми веществами. Образующиеся комплексные соединения поглощаются носителем вследствие большой прочности связи между молекулами комплекса и поверхностью носителя. В качестве комплексобразующих реагентов применяют диметилглиоксим, 8-оксихинолин, танин и др.

Газо-адсорбционная хроматография - разделение смеси газов на твёрдом сорбенте. В качестве сорбента (неподвижной фазы) используют активное дисперсное твёрдое вещество: активный уголь, силикагель, цеолиты. В качестве подвижной фазы, в которой содержится разделяемая смесь газов, применяют газ-носитель: аргон, воздух, гелий, водород и др. Исследуемая смесь газов, передвигаясь вместе с газом-носителем вдоль колонки, разделяется на отдельные компоненты вследствие различной их адсорбируемости.

Газо-жидкостная хроматография - разделение газовой смеси вследствие различной растворимости компонентов пробы в жидкости или различной стабильности образующихся комплексов. неподвижной фазой служит жидкость, нанесённая на инертный носитель, подвижной - газ. Этот вариант газовой хроматографии по существу физико-химического процесса разделения относится к распределительной хроматографии.

Проведение опыта

1 Подготовка газоанализатора к работе


1.1 При хранении аккумуляторного блока отдельно от газоанализатора, необходимо установить его в корпус газоанализатора, для этого:

- состыковать аккумуляторный блок с основанием газоанализатора и закрепить его винтом;
- перед включением газоанализатора, при необходимости, зарядить аккумуляторную батарею, предварительно со штуцеров снять заглушки.



1.2 Проверка работоспособности газоанализаторов


ВНИМАНИЕ! Если газоанализатор находился в условиях, резко отличающихся от рабочих, его необходимо выдержать перед включением в упаковке в нормальных условиях в течение 4 ч.



1.3 Для проверки работоспособности газоанализатора необходимо:

- включить газоанализатор, нажав на кнопку «», при этом раздастся звуковой сигнал, на ЖКИ появится надпись на верхней строке - «АНКАТ-7664М», на нижней строке слева - версия программного обеспечения, справа – контрольная сумма. Прогреть газоанализатор;

1.4 После прогрева газоанализатор переходит в режим измерения, при этом на верхней строке отображаются измеряемые компоненты, а на нижней строке их числовые значения. Единицы измерения вынесены на лицевую панель напротив соответствующих измеряемых компонентов;

1.5 Наилучшую контрастность индикатора газоанализатора установить в режиме измерения при помощи кнопок «» и «».







1.6 Для включения/выключения подсветки индикатора необходимо нажать кнопку «». При кратковременном нажатии подсветка включается примерно на 10 с, при долгом нажатии (2 с) подсветка включена постоянно до выключения той же кнопкой;

1.7 Для проверки работоспособности побудителя расхода подключить трубку ПВХ и ротаметр РМ-А-0,063 ГУЗ кл.4, входящие в комплект ЗИП. Включить побудитель расхода нажатием кнопки «» По показанием ротаметра убедиться, что расход, создаваемый побудителем расхода не менее 0,3 л/мин. Для выключения побудителя расхода повторно нажать кнопку «»




2 Система меню газоанализатора


2.1 Система меню газоанализатора базируется на:

- меню оператора - «РЕЖИМЫ РАБОТЫ. ПОРОГИ»;
- меню регулировки - «РЕГУЛИРОВКА. НАСТРОЙКА»;
- меню настроек предприятия-изготовителя - «ОТЛАДКА» - доступна только на предприятии-изготовителе и предприятиях, производящих сервисное обслуживание и ремонт газоанализаторов.

В выбранном оператором меню переход по пунктам происходит циклически: вниз – при нажатии кнопки «» и вверх при нажатии кнопки «». Выбор альтернативы «да/нет», а также редактирование численных значений осуществляется кнопками «» «», запоминание результата выбора и редактирование при помощи кнопки «». Выход в режим измерения из любого подменю осуществляется при помощи кнопки «».

2,2 Подменю «РЕЖИМ РАБОТЫ»

- Данное подменю позволяет проконтролировать напряжение аккумуляторной батареи, провести полный разряд батареи, установить и отменить расчет средневзвешенной концентрации по всем определяемым компонентам за 8 ч (рабочая смена) работы газоанализатора.
- Для входа в подменю режима измерения нажать кнопку «», при помощи кнопок «» «» выбрать пункт «РЕЖ/РАБ» (надпись будет мерцать), нажать










кнопку «  », при этом осуществляется переход к просмотру значения напряжения аккумуляторной батареи.

3 Порядок работ.

3.1 К работе с газоанализатором допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности и изучившие настоящее руководство по эксплуатации. Газоанализаторы осуществляют непрерывное измерение концентрации определяемого компонента и выдачу сигнализации об увеличении (уменьшении) концентрации относительно установленных пороговых значений. Показания на цифровом ЖКИ газоанализаторов соответствуют содержанию:

- объемной доли CO_2 , O_2 % , об.доли
- объемной доли CH_4 , C_3H_8 , ΣCH % , НКПР
- массовой концентрации CO , H_2S , SO_2 , NO_2 мг/м³

3.2 Для газоанализаторов возможна кратковременная работа в течение 30 мин при повышенном содержании пыли. Для газоанализаторов АНКАТ-7664М, -01,-02, -04 возможна кратковременная работа в течение 30 мин при температуре окружающего воздуха в диапазоне от минус 30 до минус 20 °С.

3.3 В газоанализаторах предусмотрен расчет средневзвешенного значения концентрации по всем измерительным каналам за 8 ч (рабочая смена) работы. Для расчета среднего значения необходимо в меню «РЕЖИМ РАБОТЫ» активизировать соответствующее подменю (с помощью кнопок «  » и «  » выбрать альтернативу «да» и нажать кнопку «  »). Для остановки расчёта среднего значения необходимо при помощи кнопок «  » и «  » выбрать альтернативу «нет» и нажать кнопку «  », при этом результаты расчёта сохраняются. Для сброса результатов расчета в меню «РЕГУЛИРОВКА НАСТРОЙКА» активизировать соответствующее подменю «НАСТРОЙКА» (при помощи кнопок «  » и «  » выбрать альтернативу «ДА» и нажать кнопку «  »). При выключении газоанализатора результаты расчета средневзвешенного значения концентрации теряются. При достижении времени, равного 8 ч, расчет останавливается.

3.4 При диффузионном заборе пробы необходимо снять крышку, предварительно отвернув три винта. Чтобы исключить потерю крышки, на чехле имеется резьбовая втулка, к которой при помощи одного из крепежных винтов крепится крышка. Рабочее положение газоанализатора при креплении на пояском ремне оператора – отсеком датчиков вниз. Для снятия показаний газоанализатор приподнимается и поддерживается рукой для наилучшего зрительного восприятия информации.

3.5 Для принудительного забора пробы необходимо закрепить на отсеке датчиков крышку посредством винтового соединения (три крепежных винта). Подсоединить к входному штуцеру пробозаборник. Забор воздуха производить

при помощи встроенного побудителя расхода или меха резинового.

Определить концентрации кислорода (O_2), диоксида метана (CH_4), оксида углерода (CO) спомощью газоанализатора АНКАТ-7664М :

- 1 в помещении лаборатории;
- 2 на улице;
- 3 в местах интенсивного движения транспорта.

Обработка результатов измерений

1. С помощью ГОСТ 12.1.005-88 и ГН 2.1.6.1338-03 определить ПДК анализируемых компонентов в атмосферном воздухе и сравнить с полученными результатами.
2. Полученные результаты свести в таблицу для сравнения.
3. Дать предложения по улучшению экологии в местах отбора и замера качества воздуха.

Отчет по работе

Отчет по работе должен включать следующие пункты:

- титульный лист.
- наименование и цель работы.
- схему опытной установки.
- таблицу наблюдений.
- обработку результатов опыта.
- выводы по результатам работы

Контрольные вопросы

- 1 Контроль загрязнения атмосферного воздуха.
- 2 Состав атмосферного воздуха. Классификация загрязнителей воздуха..
- 3 Организация наблюдений за уровнем загрязнения атмосферы. Отбор проб.
- 4 Стандартные смеси вредных веществ с воздухом.
- 5 Измерение концентраций вредных веществ индикаторными трубками.
- 6 Индивидуальная активная и пассивная дозиметрия.

Подписи исполнителей

Подпись преподавателя

9 Лабораторная работа 7

Определение концентрации марганца в воде методом спектрометрии

Количество аудиторных часов – 4 часа.

Количество часов на самостоятельную работу студента - 2 часа.

Цель работы

- 1 Закрепление знаний по разделу «Контроль загрязнения водных объектов».
- 2 Проведение измерений концентрации марганца в воде методом спектрофотометрии.
- 3 Освоить принцип работы спектрофотометра ПЭ-5400В

Теоретические основы метода

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Спектроскопическими методами анализа называются методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. Различают методы атомной и молекулярной спектроскопии. Методы атомной спектроскопии основаны на явлениях поглощения (например, атомно-абсорбционный) и испускания (например, эмиссионная фотометрия пламени) света свободными атомами, а также их люминесценции (например, атомно-флуоресцентный). Методы оптической молекулярной спектроскопии в зависимости от характера взаимодействия излучения с исследуемым веществом и способу его измерения делят на: абсорбционную спектроскопию, нефелометрию, турбидиметрию, люминесцентный анализ.

1 Абсорбционная спектроскопия, т.е. анализ по поглощению излучения включает:

- спектрофотометрический анализ - основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определённой длине волны λ , эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;
 - фотоколориметрический анализ - основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнении её интенсивностью окраски стандартного раствора с применением упрощённых способов монохроматизации (светофильтры).
- 2 Анализ, основанный на использовании рассеяния света взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении света в результате светорассеяния (турбидиметрия).
 - 3 Молекулярный люминесцентный анализ (флуориметрический) основан на измерении интенсивности излучения, испускаемого в результате поглощения фотонов молекулами.

МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В абсорбционной спектроскопии используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой (традиционно называют спектрофотометрия) и ИК-областях спектра (ИК-спектрометрия). Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400...760 нм. Энергия фотонов в этих областях спектра достаточна для переходов электронов в молекуле с одного энергетического уровня на другой. Основной вклад в изменение энергии молекулы вносит электронный переход, но у молекулы чисто электронный переход не осуществим - он сопровождается изменением колебательной и вращательной энергий. Поэтому молекулярный спектр поглощения состоит из множества спектральных линий. Линии с близкой энергией сливаются в одну полосу поглощения. Возвращаясь в исходное состояние, молекула чаще теряет поглощённую энергию в виде теплоты, реже - в виде излучения. Поскольку возбуждаемых молекул по сравнению с их общим числом мало, выделившаяся теплота не влияет на состояние изучаемой системы.

Количественно поглощение системы излучения описывается законами Бугера—Ламберта—Бера.

Мерой светопоглощения служат величины, называемые пропусканием и оптической плотностью.

Пропускание:

$$T = I/I_0 \quad \text{или} \quad T = (I/I_0) \cdot 100 ,$$

Где: I - интенсивность прошедшего потока;

I_0 - интенсивность падающего потока.

Оптическая плотность:

$$A = \lg I_0/T = \lg I_0/I$$

Если раствор образца совсем не поглощает света, пропускание равно 100 %, а оптическая плотность - нулю. При полном поглощении света пропускание равно нулю, а оптическая плотность — бесконечности.

Исследования Бугера (1698 - 1758) и Ламберта (1728 - 1777) показали, что оптическая плотность прямо пропорциональна толщине кюветы. Зависимость оптической плотности раствора поглощающего вещества от его молярной концентрации установил Бер (1825 — 1863). Закон, объединяющий в себе обе эти зависимости, называется законом Бугера— Ламберта— Бера. Применительно к спектрофотометрии в УФ-видимой области спектра его записывают следующим образом:

$$A = \varepsilon_\lambda l c ,$$

где: ε_λ - молярный коэффициент поглощения при данной длине волны;

l - толщина поглощающего слоя (кюветы);

c - концентрация поглощающего вещества.

На практике зависимость A от концентрации определяемого вещества при постоянной l и конкретных условиях аналитического определения изображают в виде градуировочного графика — прямой линии, проходящей через начало координат (рис. 9.1).

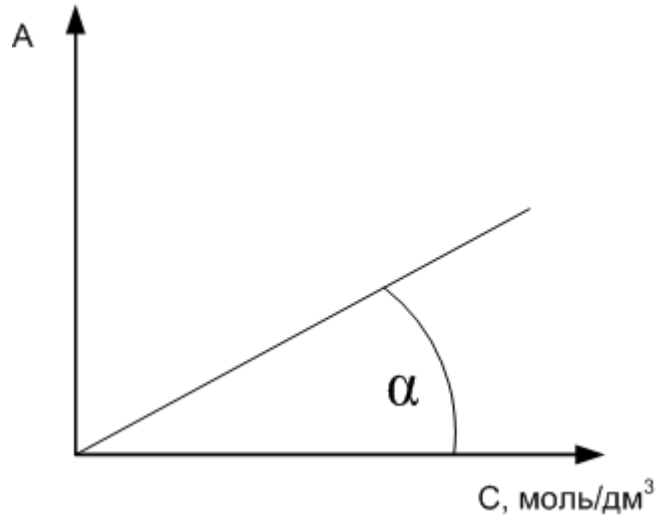


Рис. 9.1- Градуировочный график

При этом молярный коэффициент поглощения ε_λ , определяющий предел обнаружения метода, будет равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль/дм³. Если концентрация выражена в массовых единицах, тогда угловой коэффициент составит коэффициент поглощения K . Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод.

Можно рассчитывать ε_λ по результатам измерения оптической плотности раствора заданной концентрации по формуле

$$\varepsilon_\lambda = A_{min}/lc$$

Можно также использовать табличные данные.

Теоретическое значение молярного коэффициента поглощения составляет

$$\varepsilon_\lambda = n \cdot 10^5$$

Для наиболее интенсивно окрашенных соединений эта величина обычно составляет $\varepsilon_\lambda = n \cdot 10^4$. Тогда, пользуясь уравнением закона Бугера—Ламберта—Бера, можно определить нижнюю границу диапазона определяемых содержаний веществ c_{min} по формуле

$$c_{min} = A_{min}/l \varepsilon_\lambda$$

Полагая $l = 1$ см и $A_{min} = 0,005$, получим

$$c_{\min} = 0,005/10^4 \cdot 1 \text{ моль/дм}^3$$

Если необходимо еще более понизить предел обнаружения, можно увеличить толщину поглощаемого слоя или сконцентрировать вещество, например, экстракцией.

Стенки кюветы рассеивают некоторую долю падающего излучения и вместе с раствором обуславливают частичное поглощение. Для компенсации этого эффекта на практике для измерения l_0 используют идентичную кювету с чистым растворителем.

Наблюдаемые отклонения от закона Ламберта— Бера могут быть вызваны следующими причинами.

- Концентрация поглощающих частиц столь велика, что между ними происходят электростатические взаимодействия. В результате этого оптическая плотность перестает быть прямо пропорциональна концентрации. В разбавленных растворах электростатические взаимодействия пренебрежимо малы. Поэтому измерения стараются проводить в растворах с концентрацией определяемого вещества не выше 0,01 М.
- В результате побочных реакций частиц определяемого вещества между собой (ассоциация, диссоциация) или с растворителем могут получаться продукты с другими молярными коэффициентами поглощения.
- При использовании недостаточно монохроматичного света наблюдаются отклонение концентрационной зависимости оптической плотности от линейности. Этот эффект особенно выражен в случаях, когда молярный коэффициент поглощения сильно зависит от длины волны, т.е. на краях полосы поглощения. Поэтому обычно стараются работать в максимуме поглощения.
- Рассеянный свет также искажает измеренные значения оптической плотности.

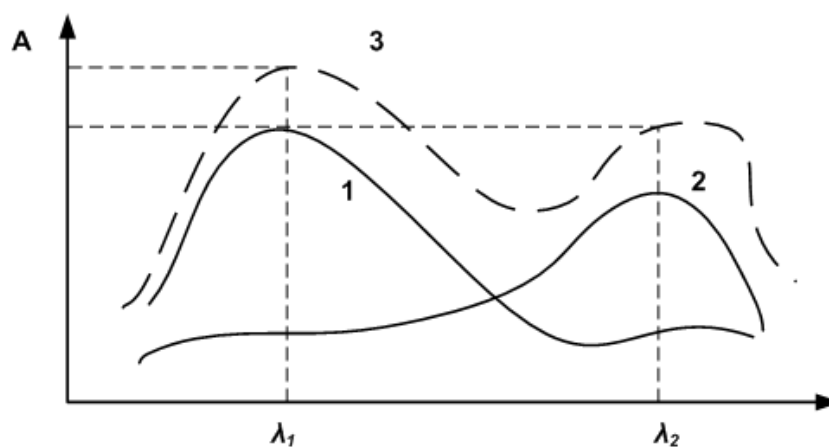
Закон аддитивности. Оптическая плотность — экстенсивное свойство вещества. Поэтому оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них. Это справедливо при условии подчинения каждого вещества закону Бугера— Ламберта— Бера и в отсутствие химических взаимодействий между ними. Итак, для смеси m веществ при одной и той же длине волны имеем

$$A = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 + \dots + \varepsilon_m l c_m$$

Спектры двух веществ и их суммарный спектр представлены на рис. 9.2. Принцип аддитивности (суммирования) оптических плотностей широко используют в аналитической химии.

Определение содержания вещества методом спектрофотометрии можно проводить как непосредственно, так и с использованием специальных фотометрических реагентов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различие в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора.



1 — спектр компонента А; 2 — спектр компонента Б; 3 — суммарный спектр
Рис. 9.2. Спектр поглощения двухкомпонентной смеси

Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо.

Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчива во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно - закону Бугера— Ламберта-Бера.

В неорганическом фотометрическом анализе наиболее часто используют реакции комплексообразования ионов определяемых элементов с неорганическими и, особенно, с органическими реагентами; реже - реакции окисления-восстановления, синтеза и других типов. В органическом фотометрическом анализе чаще применяют реакции синтеза окрашенных соединений, которыми могут быть азосоединения, полиметиновые и хинони-миновые красители, ациформы нитросоединений и др. Иногда используют собственную окраску веществ.

Основными параметрами, которые следует учитывать при выборе оптимальных условий фотометрических определений, являются длина волны, оптическая плотность, толщина светопоглощающего слоя и концентрация окрашенного вещества.

Условия и последовательность фотометрического определения вещества следующие:

- 1 Выбор фотометрической формы вещества, т.е. соединение, в которое переводят вещество для измерения оптической плотности, с учетом ϵ_{λ} и наличия других компонентов в анализируемом объекте.
- 2 Измерение спектра поглощения и выбор оптимальной длины волны, как

правило, это максимум поглощения. Однако если примесь при этой длине волны поглощает, то лучше выбирать другую область спектра.

- 3 Исследование влияния посторонних веществ на оптическую плотность.
- 4 Установление области концентраций подчинения закону Бугера –Ламберта-Бера. Для этого используют стандартные растворы определяемого вещества различных концентраций, проводят фотометрическую реакцию и одновременно готовят холостой раствор (не содержащий определяемое вещество). Подбирают кювету так, чтобы оптическая плотность раствора с наименьшей концентрацией была не менее 0,05...0,1, а с самой высокой не более 0,8... 1,0 и толщина поглощающего слоя $l < 5$ см. Наименьшая ошибка при значении $A = 0,434$; наибольшая — если $1,5 < A < 0,01$.

Измеряют оптическую плотность всех растворов. Если график зависимости $A = f(c)$ представляет собой прямую линию, то растворы подчиняются закону Бугера—Ламберта—Бера (полученную прямую используют в качестве градуировочного графика).

- 5 Проведение расчётов по определению концентрации вещества, находящегося в растворе. Существует несколько приёмов фотоэлектрических измерений: метод градуировочного графика; метод молярного коэффициента поглощения; метод добавок; метод дифференциальной фотометрии; метод спектрофотометрического титрования. Чаще всего применяется метод градуировочного графика.
- 6 Проверка результата анализа, оценка его воспроизводимости и выдача окончательного результата с метрологической оценкой.

На практике часто возникает задача определения двух или более компонентов, находящихся в одном растворе. При некоторых условиях возможно их одновременное определение без предварительного разделения. В простейшем случае вещества поглощают при разных длинах волн, и анализ смеси сводится к определению каждого компонента в отдельности. Если же спектры веществ перекрываются, то для анализа смеси используют один из методов, основанных на законе аддитивности оптических плотностей. Из них наиболее известен метод Фирордта, заключающийся в измерении оптической плотности смеси при нескольких длинах волн и составлении системы уравнений, включающих неизвестные концентрации компонентов смеси. Применение метода Фирордта требует подчинения растворов обоих компонентов основному закону светопоглощения и предварительного определения молярных коэффициентов поглощения при двух длинах волн.

В спектрофотометрии в отличие от фотометрии исследуют поглощение монохроматического света, т.е. излучения в узком интервале длин волн ($\pm 1 - 2$ нм). В связи с этим повышается точность определений и снижается предел обнаруживаемых концентраций. Поэтому спектрофотометрический метод особенно пригоден для определений малых количеств веществ. Другим преимуществом является возможность исследования бинарных и

многокомпонентных систем, включая ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра.

Аппаратура для измерения поглощения света. Прибор для измерения светопоглощения должен выполнять две основные задачи:

- 1 разложение полихроматического света и выделение нужного интервала длин волн;
- 2 измерение поглощения света веществом.

Каждый спектральный прибор включает: источник излучения, устройство для выделения нужного интервала длин волн (монохроматор или светофильтр), кюветное отделение, детектор, преобразователь сигнала, индикатор сигнала. Порядок расположения узлов может быть разным (рис. 9.3).

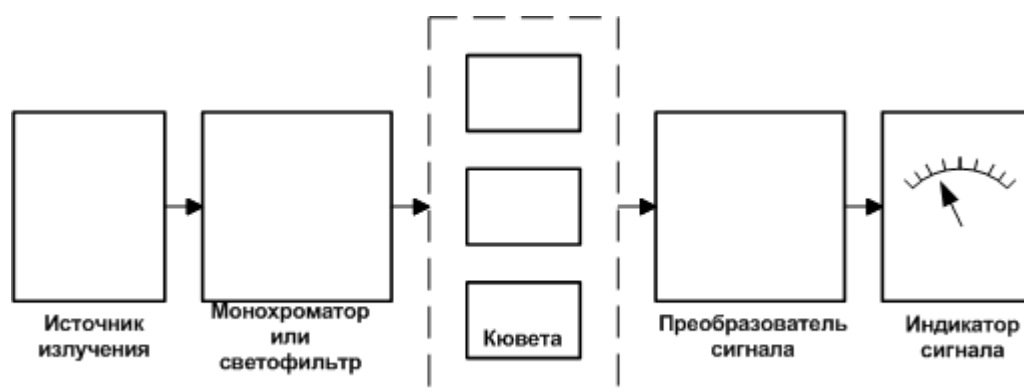


Рис. 9.3- Основные узлы абсорбционных приборов

Источники. В молекулярной абсорбционной спектроскопии в качестве источника в основном используют лампы накаливания, испускающие непрерывное излучение. В УФ-области применяют водородные, дейтериевые, ксеноновые лампы, излучающие свет с длинами волн не менее 350 нм. Это газоразрядные трубки, представляющие собой баллоны из кварца, заполненные газом под высоким давлением. В результате электроразряда молекулы газа возбуждаются и возвращаются в исходное состояние, испуская непрерывный спектр. В ближней УФ, видимой и ближней ИК-областях (350...3000 нм) применяют вольфрамовые лампы, штифты Нернста, галогеновые лампы, нихромовые излучатели, глобаторы, лазеры.

Монохроматоры и светофильтры. В зависимости от способа монохроматизации различают два класса абсорбционных приборов: фотометры и спектрофотометры. В фотометрах используют светофильтры, в спектрофотометрах - призмы и дифракционные решетки.

Кюветы. В абсорбционной спектроскопии измеряют не абсолютные значения оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения, оптическая плотность которого принята за нуль. Кювету с исследуемым раствором называют рабочей, а с раствором сравнения - кюветой сравнения. Кюветы должны быть прозрачны в

области спектра, в которой ведётся измерение оптической плотности. Для работы в видимой области кюветы изготавливают из стекла, а в ультрафиолетовой - из кварца.

Детекторы. Для приёма сигнала в видимой и УФ-областях обычно применяют сурьмяно-цезиевый (180...650нм) и кислородно-цезиевый (600... 1100 нм) фотоэлементы, а также фотоумножители.

К этим основным узлам следует добавить оптическую систему, состоящую из линз, зеркал и призм. Они служат для создания параллельного пучка света, изменения его направления. Для уравнивания световых потоков служат диафрагмы, оптические клинья.

Фотоэлектроколориметры (ФЭК) имеют простую конструкцию и пригодны для измерения концентраций веществ в видимой и ближней УФ-области. Спектрофотометры имеют более сложную конструкцию, их применяют для получения спектров поглощения и для измерения концентраций веществ. Оптические детали изготавливают из кварца, что позволяет измерить светопоглощение в видимой и УФ-области.

В зависимости от способа измерения различают одно- и двухлучевые приборы, от способа регистрации — регистрирующие и нерегистрирующие.

В двухлучевых приборах излучение от источника разделяется на два потока. Один из них проходит через исследуемый раствор, другой — через раствор сравнения. Оба оптических пути должны быть идентичны; для этого прибор снабжён двумя идентичными наборами светофильтров, детекторов, зеркал и линз. В современных приборах стремятся заменить пару деталей (например, детекторов) одной. Для регистрации сигнала, как правило, используют компенсационную схему, основанную на уравнивании фототоков регулированием щели.

Двухлучевые спектрофотометры построены по тому же принципу, что и фотоэлектроколориметры, но схемы их более сложны. К ним относятся SPECORD 250, СПЕКОЛ 2000 и др.

В однолучевых приборах излучение от источника проходит только через кювету сравнения или кювету с исследуемым раствором поочередно (например, SPECORD 40, СФ-46).

Однолучевой спектрофотометр СФ-46 (рис.9.4) со встроенной микропроцессорной системой предназначен для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности жидкостей и твёрдых веществ в области 190...1100 нм. Диспергирующим элементом для сканирования излучения по длине волны служит дифракционная решётка. Источниками сплошного излучения, обеспечивающими работу прибора в широком диапазоне длин волн, служат дейтериевая лампа (область 186...350 нм) и лампа накаливания (320... 1100 нм). Приёмниками излучения (болотметрами) служат соответственно сурьмяно-цезиевый (в области 186...650 нм) и кислородно-цезиевый (в области 600... 1100 нм) фотоэлементы.

Кроме первичных оптических характеристик исследуемых веществ (коэффициента пропускания и оптической плотности), конструкция спектрофотометра СФ-46 позволяет определить концентрацию анализируемых веществ (с помощью микропроцессорной системы), а также скорость изменения оптической плотности, что важно для изучения кинетики химических реакций в растворах.

Типы приборов, используемых для фотометрических измерений приведены в табл.9.1.

Метод УФ-спектрофотометрии основан на определении веществ по собственному поглощению света. Многие органические соединения, растворённые в том или ином растворителе, характеризуются способностью поглощать УФ-лучи. Анализ проводят без предварительной обработки исследуемого раствора, он основан только на собственном поглощении определяемых веществ. При таких определениях достигается довольно высокая чувствительность (0,2...0,5 мкг/см³). В качестве растворителей используют воду, этилен, гексан, гептан, изооктан и др. Очень важно, чтобы растворитель не содержал примесей, поглощающих в той же области, что и исследуемые вещества. Измерения светопоглощения проводят главным образом в диапазоне 220...370 нм. При более низких значениях длин волн сильнее сказывается влияние посторонних веществ.

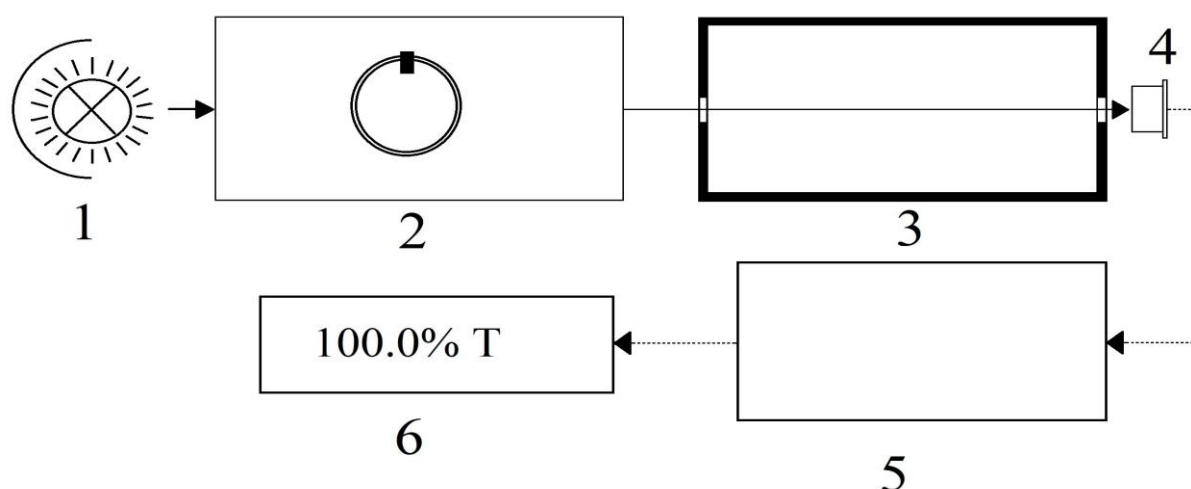
Таблица 9.1-Типы приборов, используемых для фотометрических измерений

Наименование и тип прибора	Спектральный диапазон
Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2	315... 980 нм
Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2МП	315... 990 нм
Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-3	315... 990 нм
Спектрофотометр СФ-2000	190... 1100 нм
Спектрофотометр SPECORD 250	190... 1100 нм
Спектрофотометр SPEKOL 2000	190... 1100 нм
Спектрофотометр SPECORD 40	190... 1100 нм
ИКС-25	4000... 250 см ⁻¹
ИКС-29	4000... 400 см ⁻¹
Флюорат-02	Универсальный

Схема лабораторной установки

Спектрофотометр состоит из следующих основных частей (см. рис. 5.4)

- галогенная лампа как источник света;
- монохроматор для выделения спектрального диапазона требуемых длин волн;
- кюветное отделение, служащее для размещения проб и калибровочных растворов;
- детектор для регистрации света и преобразования его в электрический сигнал;
- электроника, обеспечивающая проведение измерений и управление работой прибора;
- индикатор для отображения результатов измерений и вспомогательной информации.



1-Источник света; 2-Монохроматор; 3-Кюветное отделение; 4-Детектор;
5-Электронная схема; 6-Индикатор.

Рисунок 9.4 - Функциональная схема спектрофотометра

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока Φ_0 , прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и светового потока Φ , прошедшего через исследуемую среду. Световые потоки Φ_0 и Φ преобразуются фотоприемником в электрические сигналы U_0 , U . Также измеряется U_t – сигнал от неосвещенного приемника. По величине этих сигналов микропроцессором спектрофотометра рассчитывается и отображается на дисплее результат измерения в виде коэффициента пропускания, оптической плотности или концентрации в зависимости от выбранного режима измерения.

Задание

- 1 Определить коэффициент пропускания τ , %;
- 2 Определить оптическую плотность A ;
- 3 Определить концентрацию железа в исследуемой воде (C), мг/л.

Проведение опыта

1 Описание кнопок

На рисунке 5.5 изображена панель управления прибора. Пользователь может производить все операции путем нажатия соответствующих клавиш и видеть все результаты на ЖК-дисплее.

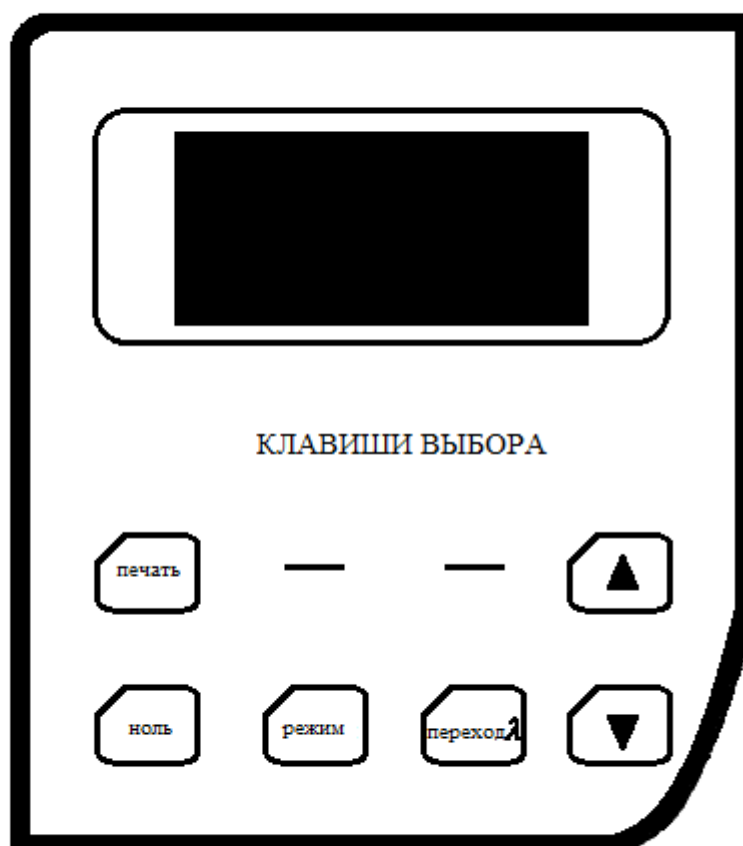


Рисунок 9.5 - Панель управления спектрофотометра ПЭ-5400В

«ПЕРЕХОД λ »

«РЕЖИМ»

«НОЛЬ»

Установка длины волны;

Режим работы;

Обнуление (установка 0%Т и 0 А и компенсации темнового тока);

«ПЕЧАТЬ» Печать результатов работы;
 «↑», «↓» Клавиши прокрутки для выбора значения/функции;
 «←» Клавиши выбора действия;
 Варианты действий появляются в нижней части дисплея. Позиции клавиш соответствует позиции вариантов действий, обозначенных на дисплее.

2 Включение спектрофотометра

Включить спектрофотометр с помощью сетевого выключателя, расположенного на задней панели прибора.

На дисплее начинает отображаться ход процедуры самотестирования. При завершении самотестирования на дисплее отображается главное меню (Рис. 9.6).

***Внимание:** Во время выполнения самотестирования кюветное отделение прибора должно быть пустым. В это время также не следует открывать крышку кюветного отделения.*

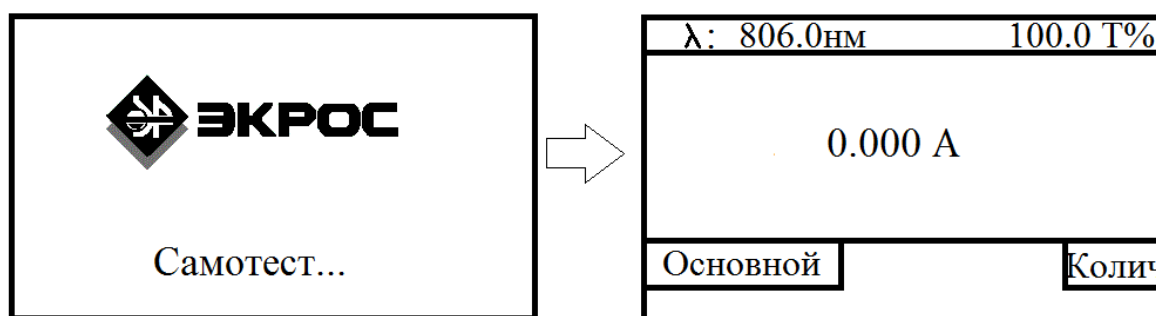


Рисунок 9.6 - Главное меню

3 Основные функции

3.1 Установка длины волны

Нажмите кнопку «ПЕРЕХОД λ » для перехода в меню установки длины волны. Далее нажимайте кнопки «↑» или «↓» для выбора требуемой длины волны, затем нажмите **OK** (F1) для подтверждения операции. После того, как длина волны была изменена, прибор автоматически возвращается в главное меню. Если вы не хотите изменять длину волны, нажмите кнопку (F2) для отмены изменений и возврата в главное меню. (Рис. 9.7).

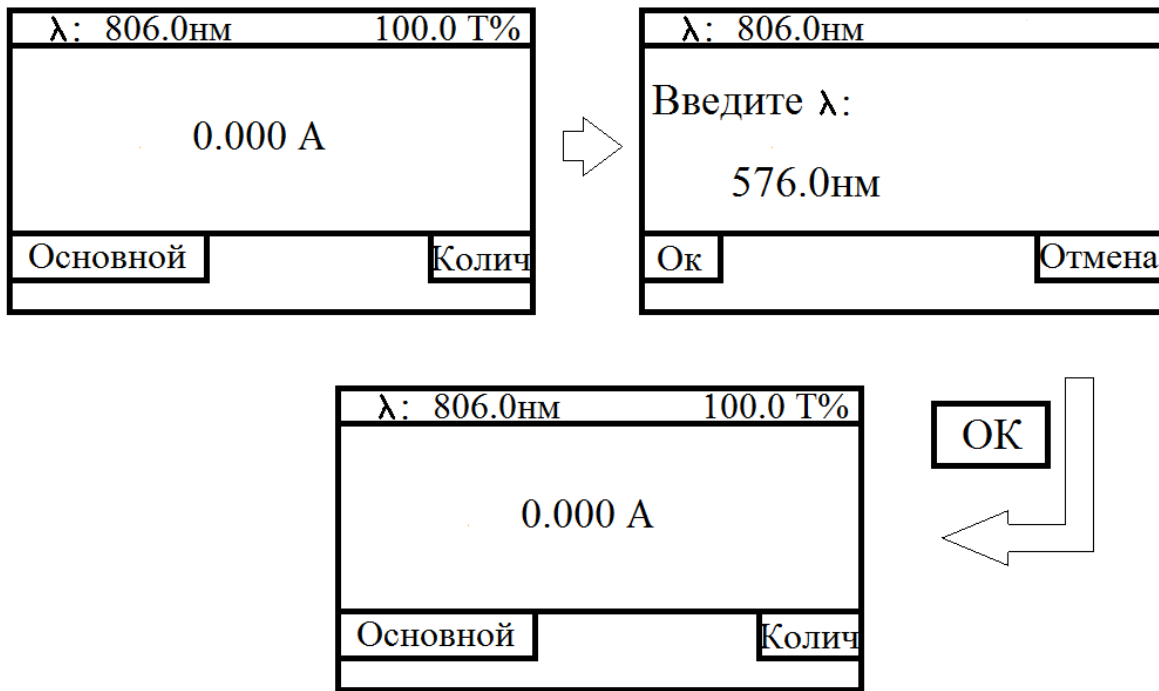


Рисунок 9.7-Установка длины волны

Внимание: после изменения длины волны прибор автоматически выполняет процедуру обнуления, поэтому рекомендуется предварительно поместить в рабочую зону кювету с раствором сравнения. В противном случае в дальнейшем будет необходимо выполнить обнуление с помощью кнопки «НОЛЬ».

3.2 Установка 0А/100%Т (обнуление)

Поместите кювету с раствором сравнения на пути светового пучка и нажмите кнопку «НОЛЬ» для установки 0А/100%Т (Рис. 9.8).

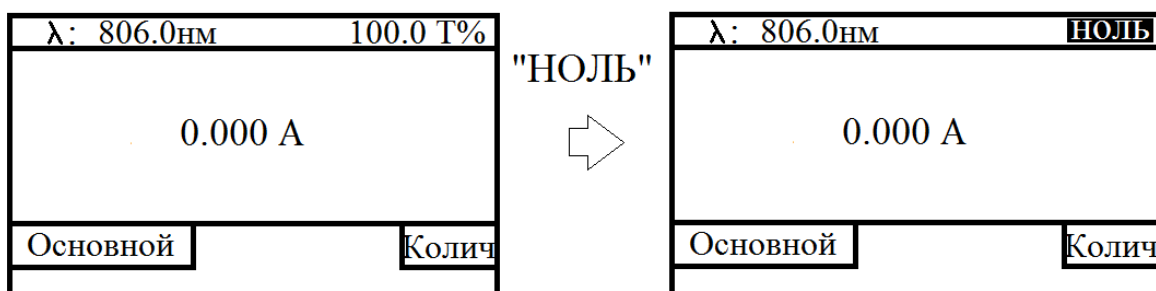


Рисунок 9.8 - Установка 0А/100%Т

3.3 Режимы работы и параметры

Нажмите клавишу «РЕЖИМ» для перехода в меню выбора параметров и режимов, используйте клавиши «↑» и «↓» для выбора нужной функции, затем нажмите кнопку **ОК** (F1) для перехода в соответствующий режим или изменения выбранного параметра (Рис.9.9).



Рисунок 9.9-Режимы работы

3.4 Режим измерения

Установите курсор на пункт меню «Режим измерения» и нажм **ОК** (F1), появится меню выбора режимов отображения результатов измерений (Рис. 9.10).

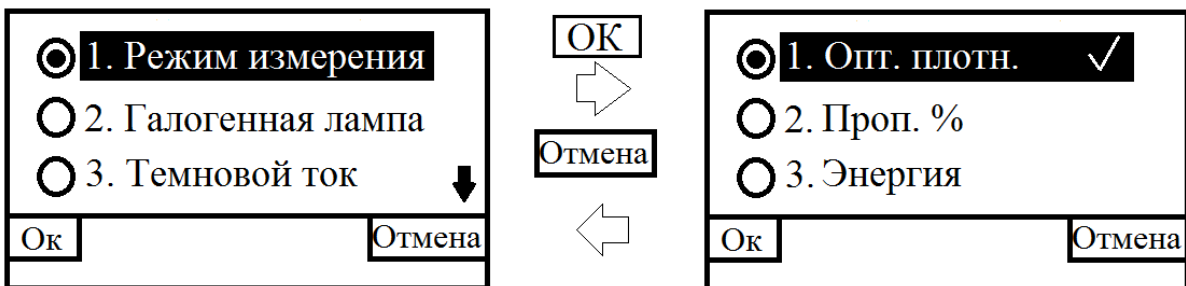


Рисунок 9.10 - Режим измерения

С помощью клавиш прокрутки «↑» и «↓» выберите нужный режим и нажмите кнопку (F1) **ОК** для подтверждения выбора.

При подтверждении напротив выбранного режима появляется символ « ✓ », при нажатии кнопки (F2) **Отмена** происходит возврат в предыдущее меню.

3.5 Галогенная лампа

Установите курсор на пункт меню «Галогенная лампа» и нажмите **ОК** (F1), появится меню управления галогенной лампой (Рис. 9.11).

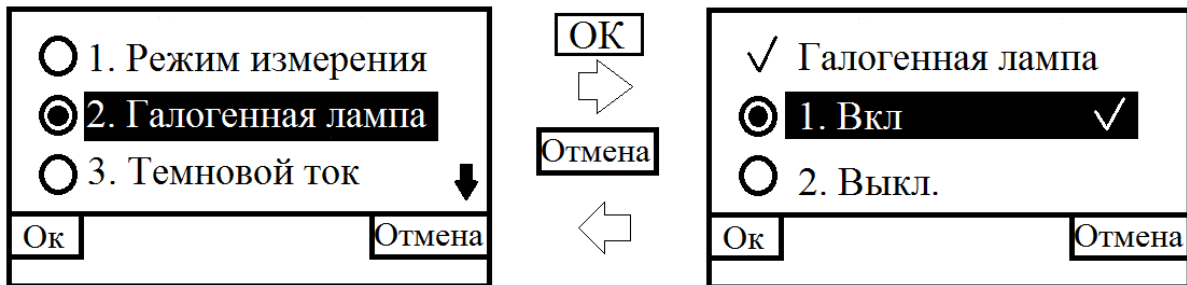


Рисунок 9.11- Управление галогенной лампой

Выберите необходимый режим работы галогенной лампы и нажмите **ОК** для подтверждения выбора, или нажмите **Отмена** (F2) для возврата в предыдущее меню.

3.6 Темновой ток

Эту функцию следует использовать при изменении условий окружающей среды. Установите курсор на пункт меню «Темновой ток» и нажмите **ОК** (F1), прибор выполнит компенсацию темнового тока и вернется в меню выбора режимов и параметров (Рис. 9.12). Для возврата в предыдущее меню нажмите кнопку **Отмена** (F2).

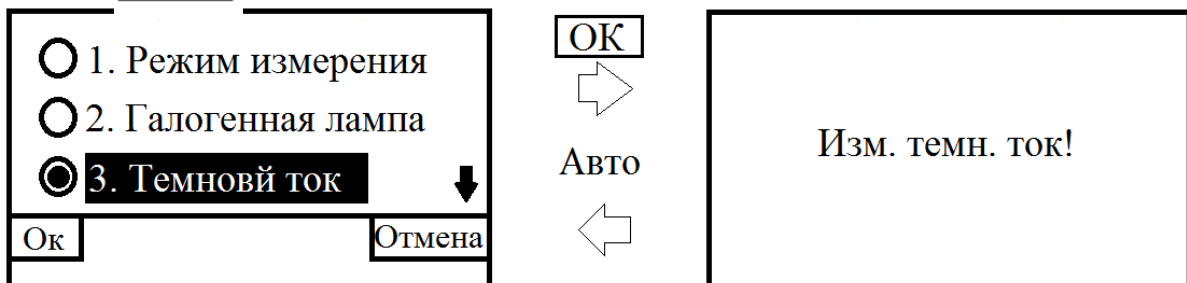


Рисунок 9.12 - Компенсация темнового тока

3.7 Перестановка длин волн

Установите курсор на пункт меню «Сброс дл. волны» и нажмите **OK** (F1), прибор начинает калибровку шкалы длин волн (Рис. 9.13) после чего автоматически возвращается в предыдущее меню.

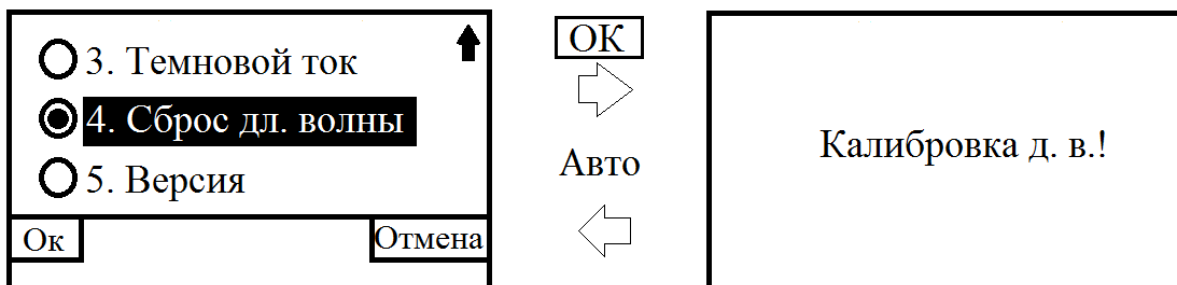


Рисунок 9.13- Калибровка длин волн

3.8 Версия

Установите курсор на пункт меню «Версия» и нажмите **OK** (F1), на дисплее отобразится модель прибора, а также версия программного и аппаратного обеспечения (Рис. 9.14). Для возврата в предыдущее меню нажмите любую клавишу.

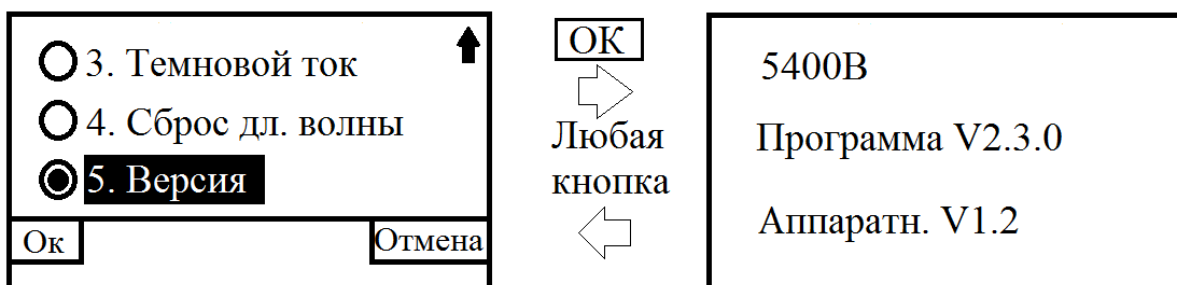


Рисунок 9.14- Версия

4 Общие положения при измерениях

- используемые для измерений кюветы, имеющие одинаковую рабочую длину, должны иметь одинаковое пропускание при заполнении одним раствором;
- рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираться спиртоэфирной смесью;
- при установке кювет в кюветодержатель нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей (ниже уровня жидкости в кювете);

- наличие загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях кюветы приводит к получению неверных результатов измерений;
- жидкость наливается в кюветы по риску или примерно на $\frac{3}{4}$ высоты кюветы, если риска отсутствует, т.к. в противном случае наблюдается затекание жидкости по углам, что создает впечатление протекания кюветы;
- рекомендуется закрывать кюветы крышками.

5 Подготовка кювет

5.1 Подготовка кювет с раствором сравнения

Раствор сравнения (холостой раствор, контрольный раствор) – раствор, по отношению к которому производятся измерения.

Промойте кювету дистиллированной водой или растворителем. Наполнив чистую кювету дистиллированной водой или другим растворителем, являющимся раствором сравнения, протрите кювету с наружной стороны салфеткой, чтобы удалить отпечатки пальцев или капельки жидкости.

5.2 Подготовка кюветы с исследуемым раствором

Промойте вторую чистую кювету изнутри небольшим количеством исследуемого раствора для анализа. Наполните кювету исследуемым раствором и оботрите ее салфеткой снаружи.

6 Определение коэффициента пропускания и оптической плотности

6.1 Переход в основной режим

В спектрофотометре ПЭ-5400В, реализованы два режима работы: «Основной» и «Количественный». Определение коэффициента пропускания и оптической плотности производится в основном режиме.

Сначала установите требуемую длину волны (см. п.3.1). Ручкой для перемещения кюветодержателя подведите кювету с раствором сравнения в рабочую зону и нажмите кнопку «Основной» (F1). После автоматического выполнения обнуления, прибор переходит в основной режим работы (Рис. 9.15).

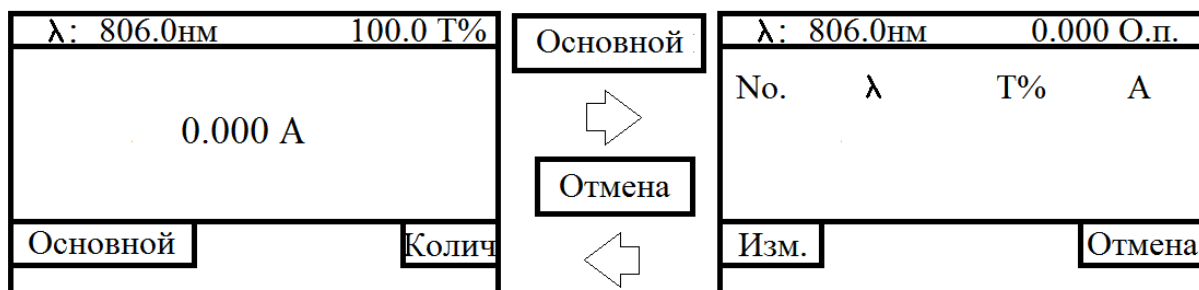


Рисунок 9.15 -Переход в основной режим работы

6.2 Измерение

Подведите в рабочую зону кювету с исследуемым раствором и нажмите кнопку **Изм.** (F1) для проведения измерения. Результаты измерения отобразятся на дисплее, а образцу автоматически будет присвоен номер (Рис. 9.16).

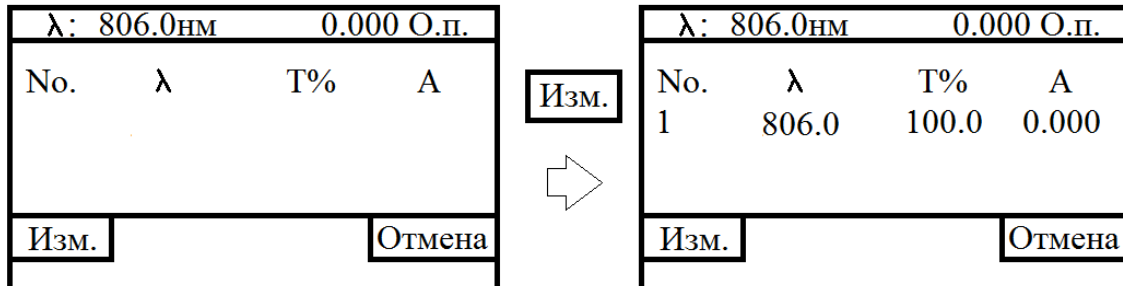


Рисунок 9.16 - Проведение измерений

Повторяйте указанные действия для проведения измерений других образцов, результаты будут нумероваться в порядке увеличения.

В памяти прибора может храниться до 200 измерений, по три измерения на экране. Для выбора нужной строки используйте клавиши прокрутки «↑» и «↓».

При необходимости сменить длину волны и выполнить обнуление, нужно использовать кнопки «**ПЕРЕХОД λ**» и «**НОЛЬ**».

Для возврата в главное меню нажмите кнопку (F2) **Отмена**

6.3 Печать и удаление результатов измерений

Нажмите кнопку «**ПЕЧАТЬ**», на дисплее отобразится меню печати и удаления результатов измерения (Рис. 9.17).



Рисунок 9.17-Меню печати и удаления

ОК

Установите маркер на необходимый Вам пункт, затем нажмите (F1) для подтверждения.

Пункт 1 означает печать и удаление всех данных после печати.

Пункт 2 означает, что все данные будут удалены из памяти прибора без печати.

Пункт 3 означает возврат в предыдущее меню, без совершения каких-либо операций с данными, для этого также можно нажать кнопку **Отмена** (F2).

7 Определение концентрации растворов

Измерения значений концентрации неизвестных проб производится в количественном режиме по градуировочному уравнению $C=K*A+B$, где C – концентрация, A – оптическая плотность, K и B – коэффициенты.

7.1 Переход в количественный режим

Находясь в главном меню, нажмите кнопку **Колич** (F2) для перехода в количественный режим. Вы можете выбрать одну из трех операций (Рис. 9.18): создание, загрузка или удаление из памяти прибора градуировочной кривой.

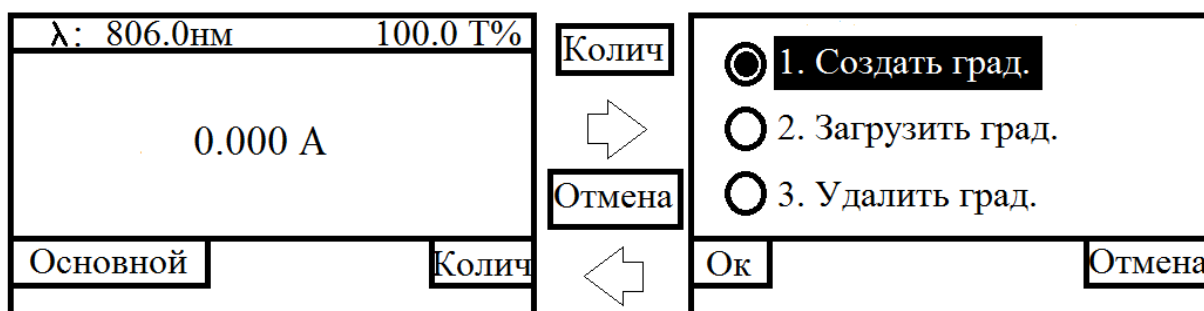


Рисунок 9.18-Меню работы с градуировками

7.2 Создание градуировочной кривой

Используя кнопки прокрутки «↑» и «↓» переместите маркер на первый пункт и нажмите **ОК** (F1) для подтверждения. Отобразится меню выбора операций построения градуировочной кривой (Рис. 9.19).

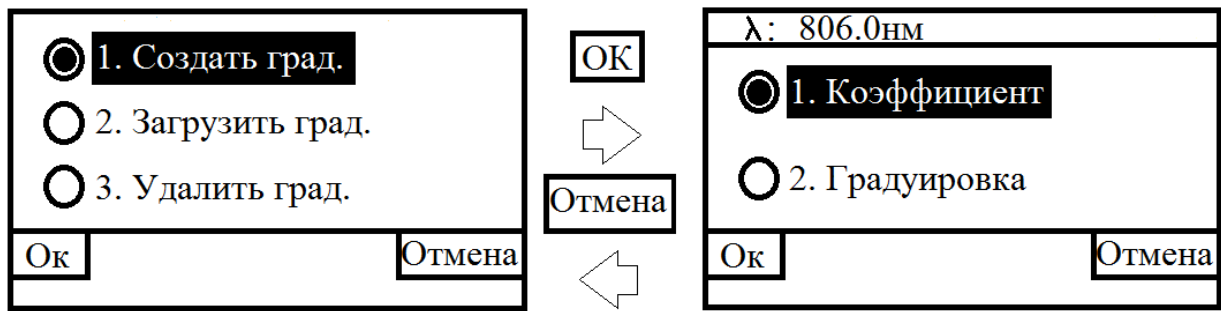


Рисунок 9.19 – Меню построения градуировочной кривой

Если уравнение кривой известно, то можно выбрать пункт «Коэффициент», ввести все необходимые коэффициенты градуировочного уравнения и приступить к измерению неизвестных образцов. Если уравнение неизвестно, то необходимо построить градуировочную кривую с помощью образцовых растворов. Для построения кривой может быть использовано до 9 стандартных образцов.

7.3 Коэффициент

1 Установите курсор на пункт меню «Коэффициент» и нажмите **OK** (F1), на дисплее отобразится меню установки длины волны. (Рис. 9.20).

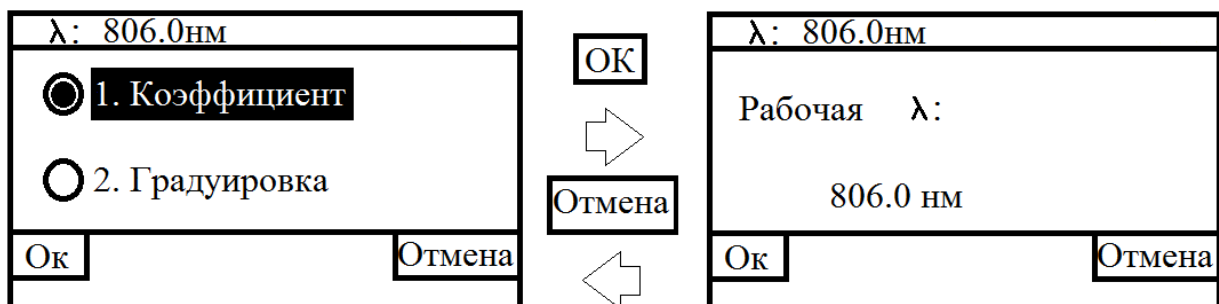


Рисунок 9.20 - Меню установки рабочей длины волны

2 Используя клавиши прокрутки «↑» и «↓» установите необходимое значение длины волны и нажмите **OK** (F1). Появится меню задания коэффициента (Рис. 9.21).

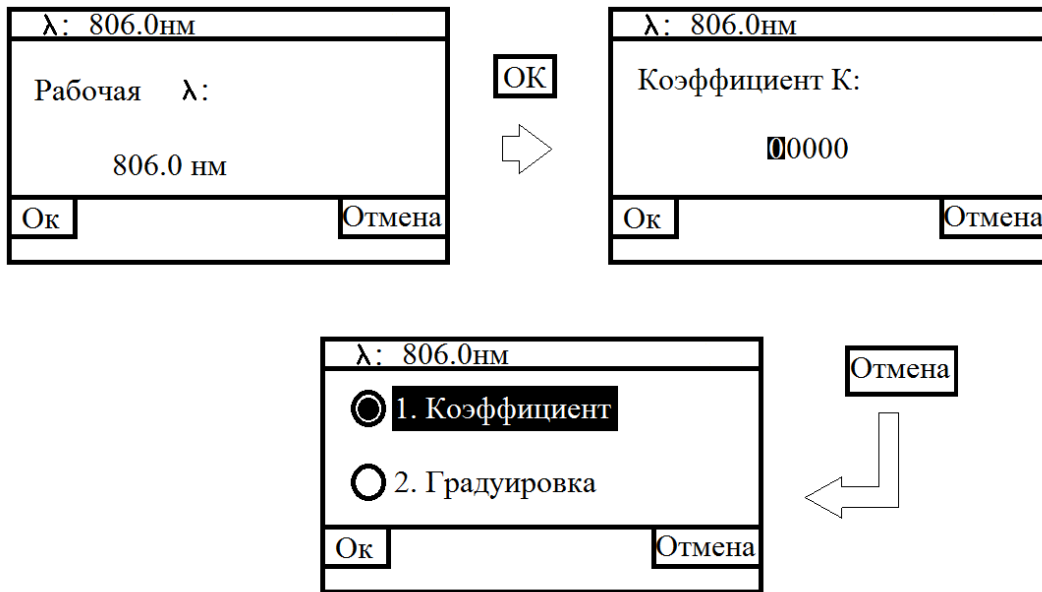


Рисунок 9.21 - Меню ввода коэффициента К

7.4 Задание коэффициента К

На экране появляются пять нулей, курсор находится на первом нуле. Используйте клавиши прокрутки «↑» и «↓» для задания первой цифры (0÷9) и нажмите (F1) для подтверждения выбора, после чего курсор автоматически переместиться на следующую позицию.

Значения позиций со второй по пятую можно также задать в диапазоне 0÷9 и десятичный разделитель. Присвойте значения этим позициям тем же путем, что и первой.

7.5 Задание коэффициента В

Когда последнее число коэффициента **К** будет задано путем нажатия кнопки (F1), на дисплее отобразится меню задания коэффициента **В** (Рис. 9.22).

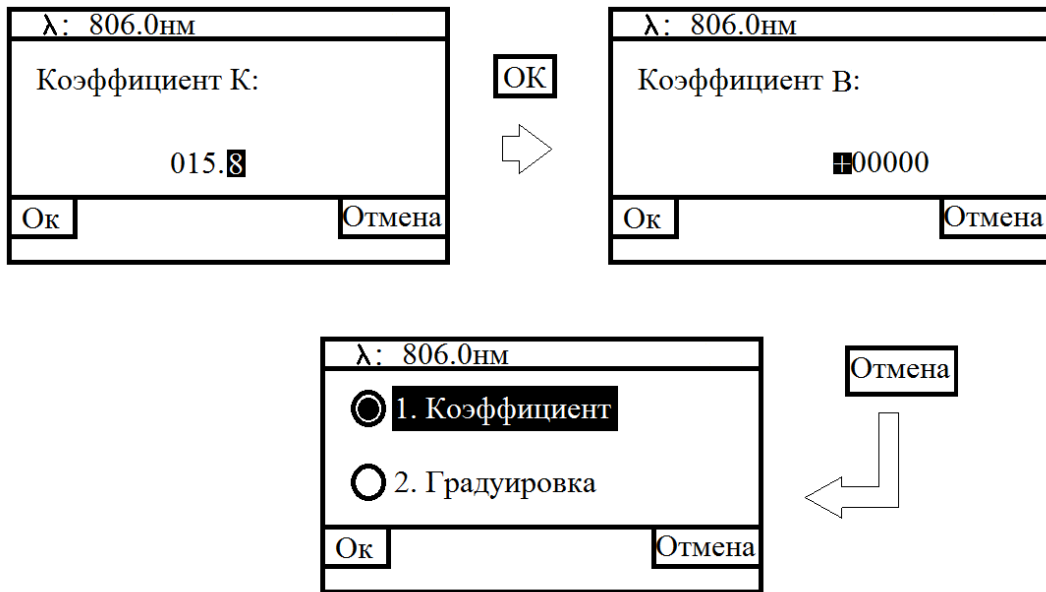


Рисунок 9.22 - Меню ввода коэффициента В

Здесь в первой позиции может быть «+» либо «-», все остальные позиции коэффициента **В** задаются так же, как и для коэффициента **К**. После того как последняя позиция будет задана и подтверждена нажатием кнопки **Ок** (F1), на дисплее появится график градуировки (Рис. 9.22).

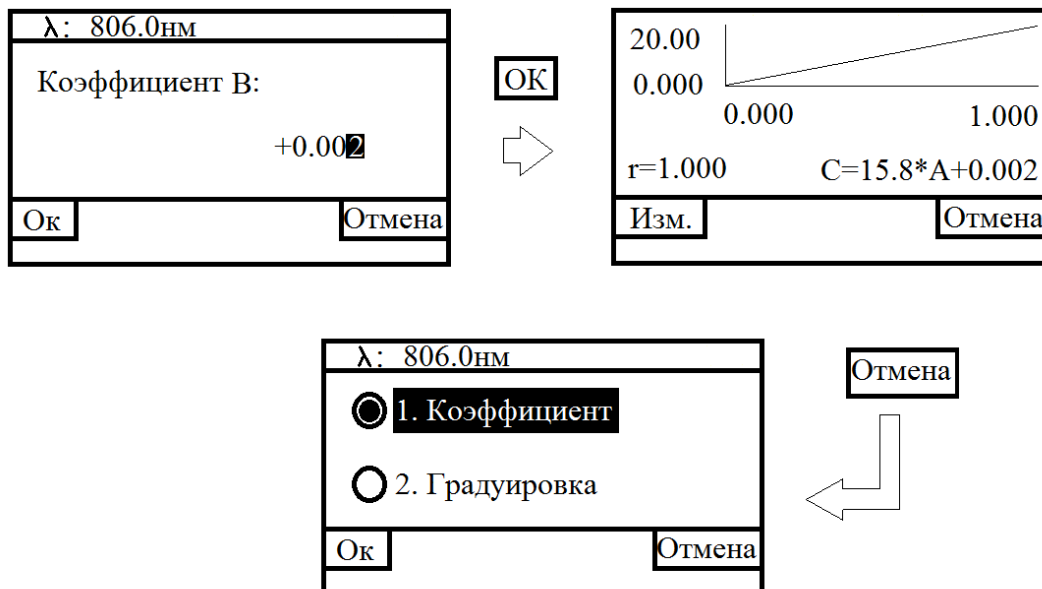


Рисунок 9.23 – График градуировки

7.6 Проведение измерений

Полученную градуировку можно использовать для определения концентрации неизвестных образцов. Для этого необходимо подвести кювету с исследуемым раствором и нажать кнопку **Изм.** (Рис. 9 24).

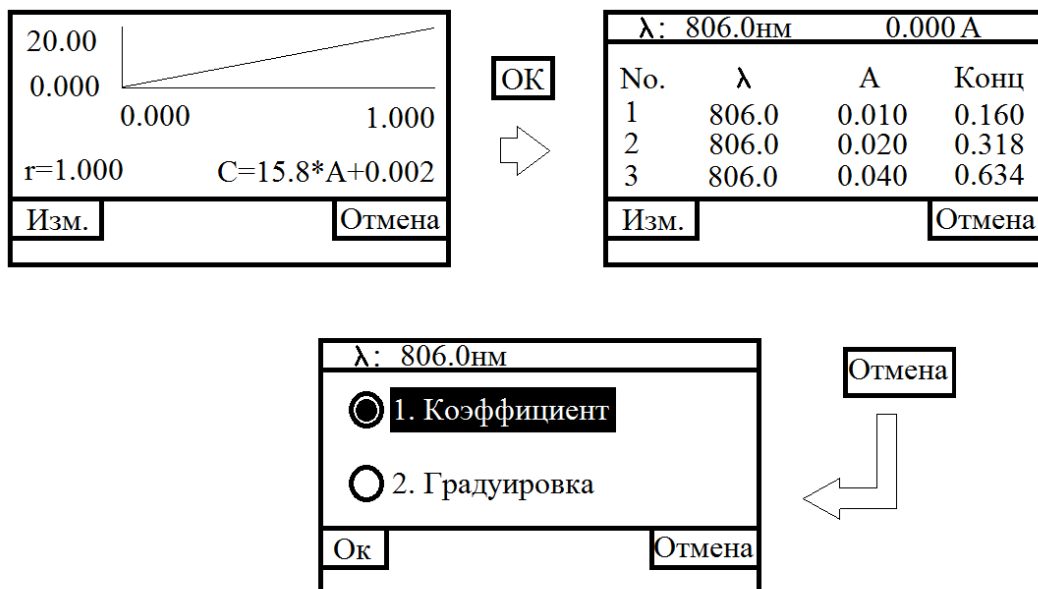


Рисунок 9.24 - Проведение измерений

7.7 Печать

Нажмите кнопку «**ПЕЧАТЬ**», на дисплее отобразиться меню печати и удаление результатов измерения (см. п. 6.3).

7.8 Градуировка

В этом режиме можно построить градуировочную кривую с помощью образцовых растворов (до 9 стандартных образцов).

7.9 Измерение раствора сравнения

Установите курсор на пункт меню «Градуировка» и нажмите **ОК** (F1). Далее система попросит вставить в кюветное отделение раствор сравнения (Рис. 9.25).

- Поместите кювету сравнения на путь светового пучка и закройте кюветный отсек;

- Нажмите кнопку «**ПЕРЕХОД λ** » для установки нужной длины волны (см. п. 3.1);
- Затем нажмите **ОК** (F1) для выполнения обнуления.

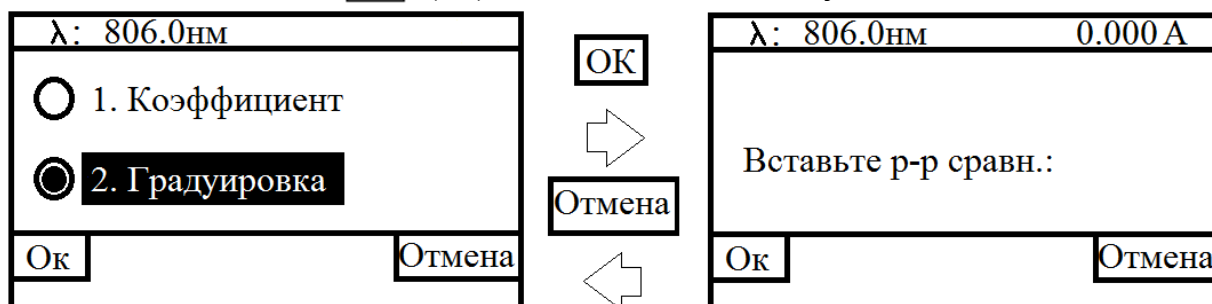


Рисунок 9.25 – Измерение раствора сравнения

7.10 Измерение оптической плотности стандартных растворов

После обнуления система попросит вас вставить в кюветное отделение стандартные растворы. Используйте клавиши прокрутки « \uparrow » и « \downarrow » для введения количества стандартных образцов, которые будут использованы, затем нажмите **ОК** (F1).

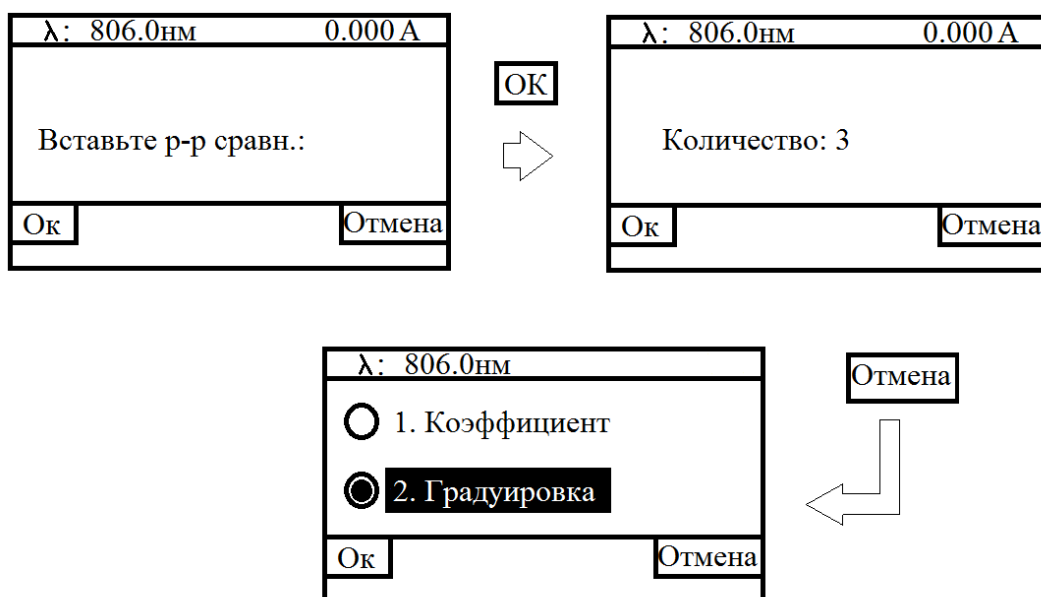


Рисунок 9.26 - Ввод количества стандартных образцов

7.11 Ввод концентрации и измерение стандартных образцов

Далее необходимо выполнить последовательное измерение оптической плотности стандартных образцов, при этом перед измерением каждого образца нужно ввести значение его концентрации. Процедура ввода значений аналогична

процедуре вводов коэффициентов (Рис.9.21). Каждое измерение выполняется автоматически после ввода и подтверждения последней цифры концентрации текущего образца (Рис. 9.27).

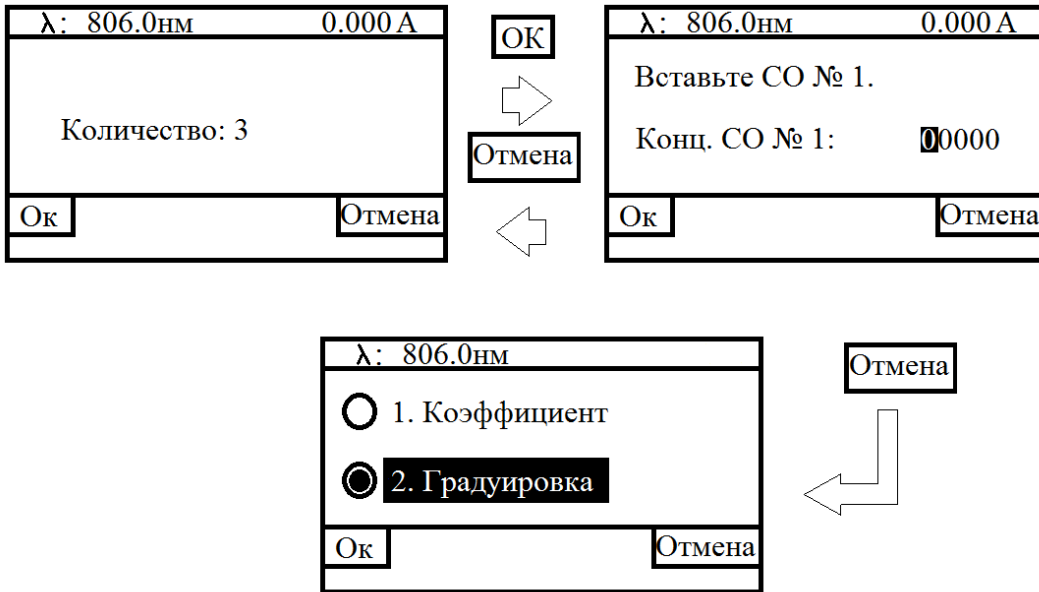


Рисунок 9.27 - Измерение стандартных образцов

7.12 Построение градуировочного графика

После завершения измерения последнего стандартного раствора на дисплее отобразится градуировочный график и будет выведено градуировочное уравнение (Рис. 9.28).

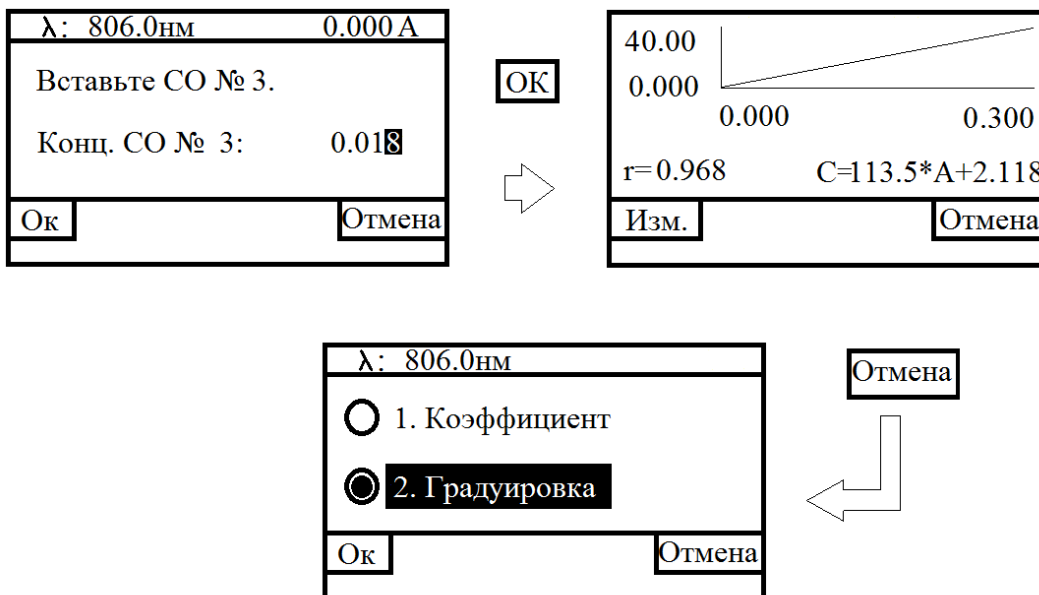


Рисунок 9.28 - Построение графика градуировки

Эти данные будут автоматически сохранены в памяти прибора. В памяти спектрофотометра может быть сохранено до 200 наборов данных.

7.13 Процедура измерения рабочих растворов

Вставьте образец с неизвестной концентрацией в кюветодержатель, закройте кюветный отсек и поместите образец на путь светового пучка. Нажмите клавишу **Изм.** (F1) для проведения измерения. (Рис.9 .29).

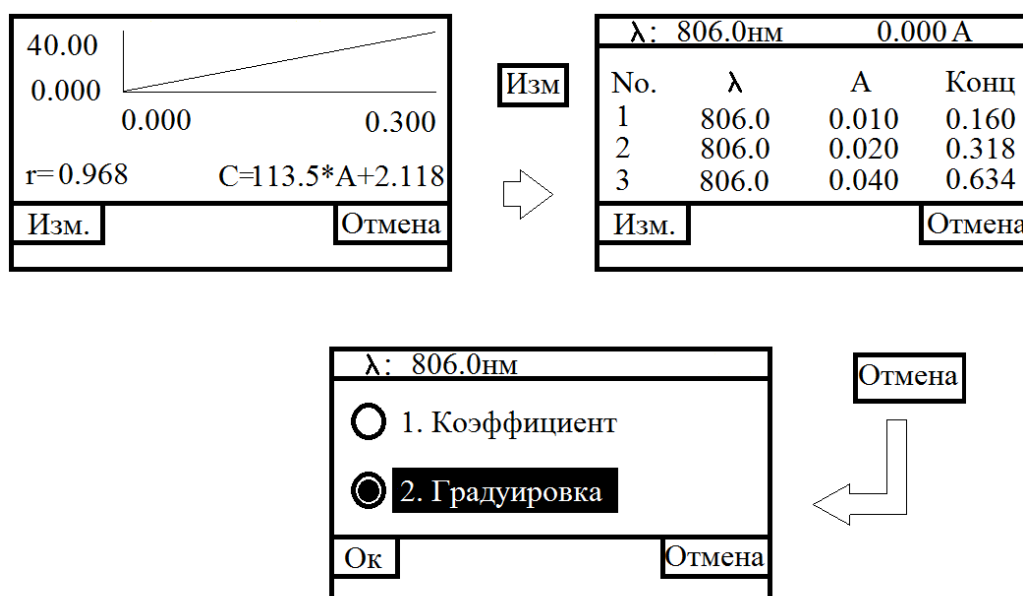


Рисунок 9.29 - Измерение рабочих растворов

7.14 Печать

Для того чтобы распечатать результаты измерений и градуировочный график нажмите кнопку «**Печать**», на дисплее отобразится меню печати и удаления результатов измерения (см. п. 6.3).

7.15 Извлечение нужной градуировки из памяти прибора

Все градуировки, полученные в результате измерений, автоматически сохраняются в памяти прибора.

Из главного меню перейдите в количественный режим (см. п. 7.1). Выберите пункт меню «Загрузить град.» и нажмите **ОК** (F1).на дисплее появится список сохраненных градуировок (Рис. 9.30).

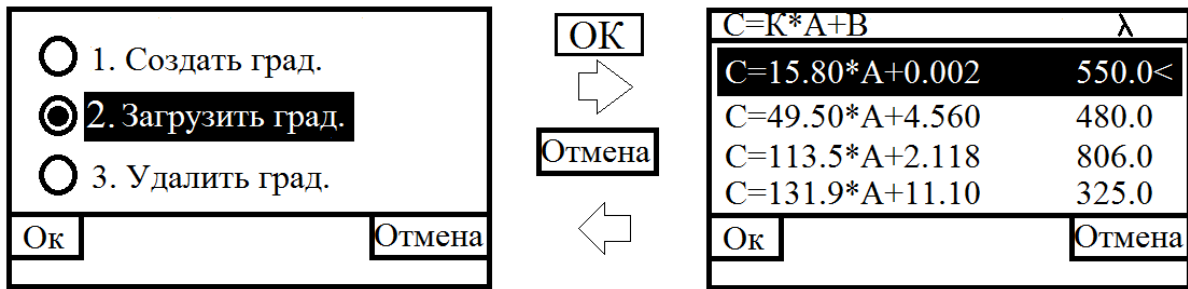


Рисунок 9.30 – Загрузка градуировки

Используя кнопки прокрутки «↑» и «↓» установите маркер на нужное уравнение, затем нажмите **ОК** (F1) для подтверждения выбора. Прибор перейдет в режим измерений по выбранной градуировке (Рис. 9.31).

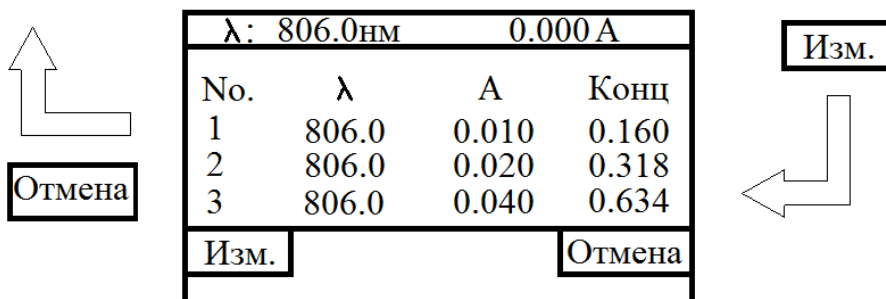
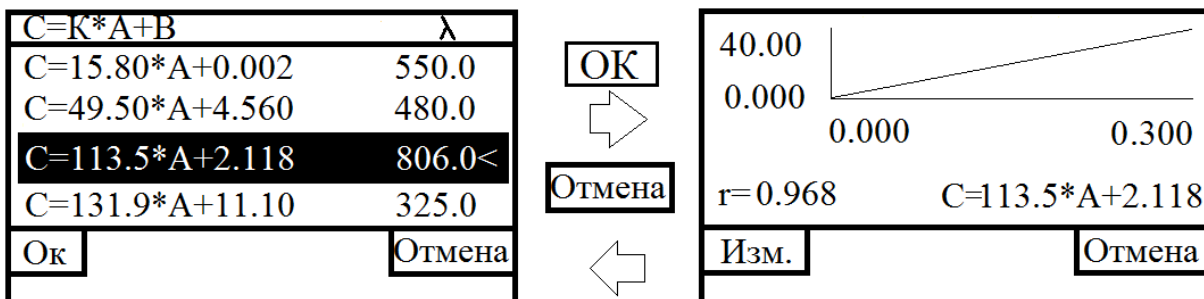


Рисунок 9.31- Измерение по выбранной градуировке

8.7.2.8 Удаление градуировки из памяти прибора

Используя кнопки прокрутки «↑» и «↓» установите маркер на пункте меню «Удалить град.», затем нажмите **ОК** (F1) для подтверждения выбора, после чего появится список сохраненных градуировок (Рис. 9.32).

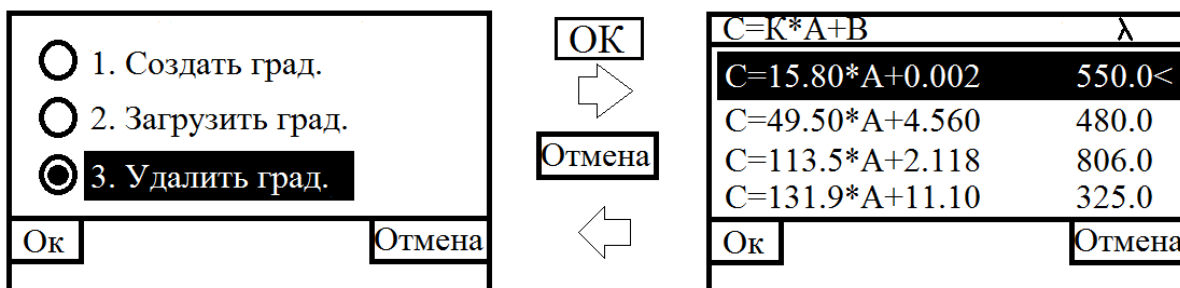


Рисунок 9.32 Удаление выбранной градуировки.

Установите маркер на уровне градуировки, которую требуется удалить, и нажмите **ОК** (F1). Отмеченная градуировка будет удалена, также из памяти прибора будут удалены результаты измерений, произведенных по данной градуировке.

Формулы, используемые при расчетах и обработке результатов измерений

Коэффициент пропускания τ , %, исследуемого раствора определяется как отношение потоков или сигналов по формулам:

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} * 100\% = \frac{U - U_T}{U - U_T} * 100\%$$

Оптическая плотность A , безразмерная величина:

$$A = \lg \frac{l}{\tau} = \lg \frac{U_0 - U_T}{U - U_T}.$$

Концентрация (C):

$$C = K \cdot A + B$$

Расчет концентрации по квадратичной зависимости реализован в поставляемом с прибором программном обеспечении для персонального компьютера.

Стандартные образцы

Марганец окисляют до ионов MnO_4^- периодатом. Добавляют фосфорную кислоту, которая препятствует осаждению окислов марганца, периодата марганца и периодата железа (III), обесцвечивает раствор от окраски ионов железа и стабилизирует образующуюся марганцовую кислоту. Анализируемый раствор может быть азотнокислым или серноокислым.

Растворы, получаемые при окислении периодатом, устойчивы неограниченно долгое время.

Измеряют оптическую плотность при длине волны, близкой к 530 нм.

Ход определения. В 50 мл анализируемого раствора должно быть менее 1 мг марганца. Прибавляют 10 мл концентрированной кислоты или 15 – 20 мл концентрированной азотной кислоты, затем 5 – 10 мл концентрированной фосфорной кислоты, всыпают 0,3 – 0,4 г периодата калия, нагревают 5 – 10 мин

при 90 °С, охлаждают, доливают до 100 мл водой, перемешивают и определяют оптическую плотность раствора при $\lambda = 522 \text{ нм}$.

Для проведения лабораторной работы по определению концентрации марганца в воде спектрофотометром необходимо приготовить:

- стандартный раствор с содержанием марганца 0,4 мг в 10 мл раствора;
- стандартный раствор с содержанием марганца 0,6 мг в 10 мл раствора;
- стандартный раствор с содержанием марганца 1,0 мг в 10 мл раствора;
- дистиллированная вода.

Обработка результатов измерений

1 С помощью ГОСТ 2874 -82 и СанПиН 42-128-4690-88 определить ПДК марганца в исследуемой воде и сравнить с полученными результатами.

2 Построить градуировочный график.

3 Дать предложения по улучшению экологии в местах отбора и замера качества воды.

Отчет по работе

Отчет по работе должен включать следующие пункты:

- титульный лист.
- наименование и цель работы.
- схему опытной установки.
- таблицу наблюдений.
- обработку результатов опыта.
- выводы по результатам работы

Контрольные вопросы

- 1 Цель лабораторного исследования.
- 2 Контактные методы контроля окружающей среды.
- 3 Дистанционные методы контроля окружающей среды.
- 4 Индивидуальная активная и пассивная дозиметрия.
- 5 Контроль загрязнения водных объектов.
- 6 Состав гидросферы. Источники и загрязнители гидросферы.
- 7 Методы контроля загрязнения гидросферных объектов.

Подписи исполнителей

Подписи руководителя

10 Лабораторная работа 8

Определение концентрации хлорид - ионов в воде методом спектрометрии

Количество аудиторных часов – 4 часа.

Количество часов на самостоятельную работу студента - 2 часа.

Цель работы

- 1 Закрепление знаний по разделу «Контроль загрязнения водных объектов».
- 2 Проведение измерений концентрации хлорид - ионов в воде методом спектрофотометрии.
- 3 Освоить принцип работы спектрофотометра ПЭ-5400В

Теоретические основы метода

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Спектроскопическими методами анализа называются методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. Различают методы атомной и молекулярной спектроскопии. Методы атомной спектроскопии основаны на явлениях поглощения (например, атомно-абсорбционный) и испускания (например, эмиссионная фотометрия пламени) света свободными атомами, а также их люминесценции (например, атомно-флуоресцентный). Методы оптической молекулярной спектроскопии в зависимости от характера взаимодействия излучения с исследуемым веществом и способу его измерения делят на: абсорбционную спектроскопию, нефелометрию, турбидиметрию, люминесцентный анализ.

1 Абсорбционная спектроскопия, т.е. анализ по поглощению излучения включает:

- спектрофотометрический анализ — основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определённой длине волны λ , эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;
 - фотоколориметрический анализ — основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнении её с интенсивностью окраски стандартного раствора с применением упрощённых способов монохроматизации (светофильтры).
- 2 Анализ, основанный на использовании рассеяния света взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении света в результате светорассеяния (турбидиметрия).
 - 3 Молекулярный люминесцентный анализ (флуориметрический) основан на измерении интенсивности излучения, испускаемого в результате поглощения фотонов молекулами.

МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В абсорбционной спектроскопии используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой (традиционно называют спектрофотометрия) и ИК-областях спектра (ИК-спектрометрия). Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400...760 нм. Энергия фотонов в этих областях спектра достаточна для переходов электронов в молекуле с одного энергетического уровня на другой. Основной вклад в изменение энергии молекулы вносит электронный переход, но у молекулы чисто электронный переход не осуществим — он сопровождается изменением колебательной и вращательной энергий. Поэтому молекулярный спектр поглощения состоит из множества спектральных линий. Линии с близкой энергией сливаются в одну полосу поглощения. Возвращаясь в исходное состояние, молекула чаще теряет поглощённую энергию в виде теплоты, реже — в виде излучения. Поскольку возбуждаемых молекул по сравнению с их общим числом мало, выделившаяся теплота не влияет на состояние изучаемой системы.

Количественно поглощение системы излучения описывается законами Бугера—Ламберта—Бера.

Мерой светопоглощения служат величины, называемые пропусканием и оптической плотностью.

Пропускание:

$$T = I/I_0 \quad \text{или} \quad T = (I/I_0) \cdot 100 ,$$

где: I - интенсивность прошедшего потока;

I_0 - интенсивность падающего потока.

Оптическая плотность:

$$A = \lg I_0/T = \lg I_0/I$$

Если раствор образца совсем не поглощает света, пропускание равно 100 %, а оптическая плотность - нулю. При полном поглощении света пропускание равно нулю, а оптическая плотность - бесконечности.

Исследования Бугера (1698 - 1758) и Ламберта (1728 - 1777) показали, что оптическая плотность прямо пропорциональна толщине кюветы. Зависимость оптической плотности раствора поглощающего вещества от его молярной концентрации установил Бер (1825 - 1863). Закон, объединяющий в себе обе эти зависимости, называется законом Бугера – Ламберта - Бера. Применительно к спектрофотометрии в УФ-видимой области спектра его записывают следующим образом:

$$A = \varepsilon_{\lambda}lc ,$$

где: ε_{λ} - молярный коэффициент поглощения при данной длине волны;

l - толщина поглощающего слоя (кюветы);

c - концентрация поглощающего вещества.

На практике зависимость A от концентрации определяемого вещества при постоянной l и конкретных условиях аналитического определения изображают в виде градуировочного графика — прямой линии, проходящей через начало координат (рис. 10.1),

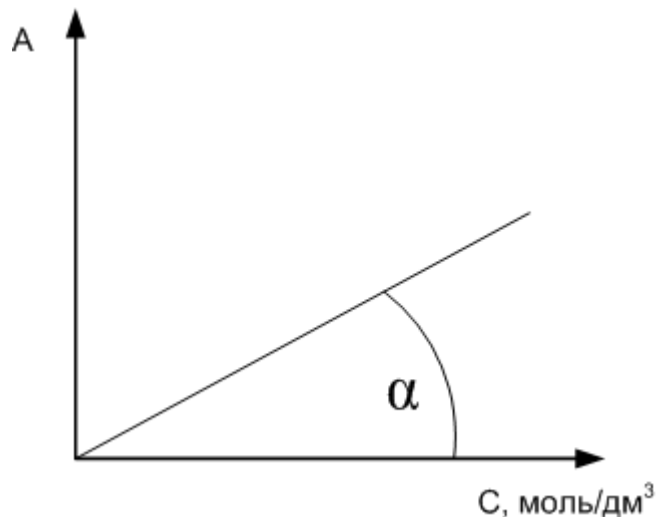


Рис. 10.1 - Градуировочный график

При этом молярный коэффициент поглощения ε_λ , определяющий предел обнаружения метода, будет равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль/дм³. Если концентрация выражена в массовых единицах, тогда угловой коэффициент составит коэффициент поглощения K . Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод.

Можно рассчитывать ε_λ по результатам измерения оптической плотности раствора заданной концентрации по формуле

$$\varepsilon_\lambda = A_{min}/lc$$

Можно также использовать табличные данные.

Теоретическое значение молярного коэффициента поглощения составляет

$$\varepsilon_\lambda = n \cdot 10^5$$

Для наиболее интенсивно окрашенных соединений эта величина обычно составляет $\varepsilon_\lambda = n \cdot 10^4$. Тогда, пользуясь уравнением закона Бугера - Ламберта - Бера, можно определить нижнюю границу диапазона определяемых содержаний веществ c_{min} по формуле

$$c_{min} = A_{min}/l \varepsilon_\lambda$$

Полагая $l = 1$ см и $A_{min} = 0,005$, получим

$$c_{min} = 0,005/10^4 \cdot 1 \text{ моль/дм}^3$$

Если необходимо еще более понизить предел обнаружения, можно увеличить толщину поглощаемого слоя или сконцентрировать вещество, например, экстракцией.

Стенки кюветы рассеивают некоторую долю падающего излучения и вместе с раствором обуславливают частичное поглощение. Для компенсации этого эффекта на практике для измерения I_0 используют идентичную кювету с чистым растворителем.

Наблюдаемые отклонения от закона Ламберта— Бера могут быть вызваны следующими причинами.

- Концентрация поглощающих частиц столь велика, что между ними происходят электростатические взаимодействия. В результате этого оптическая плотность перестаёт быть прямо пропорциональна концентрации. В разбавленных растворах электростатические взаимодействия пренебрежимо малы. Поэтому измерения стараются проводить в растворах с концентрацией определяемого вещества не выше 0,01 М.

- В результате побочных реакций частиц определяемого вещества между собой (ассоциация, диссоциация) или с растворителем могут получаться продукты с другими молярными коэффициентами поглощения.

- При использовании недостаточно монохроматического света наблюдаются отклонение концентрационной зависимости оптической плотности от линейности. Этот эффект особенно выражен в случаях, когда молярный коэффициент поглощения сильно зависит от длины волны, т.е. на краях полосы поглощения. Поэтому обычно стараются работать в максимуме поглощения.

- Рассеянный свет также искажает измеренные значения оптической плотности.

Закон аддитивности. Оптическая плотность — экстенсивное свойство вещества. Поэтому оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них. Это справедливо при условии подчинения каждого вещества закону Бугера – Ламберта - Бера и в отсутствии химических взаимодействий между ними. Итак, для смеси m веществ при одной и той же длине волны имеем

$$A = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 + \dots + \varepsilon_m l c_m$$

Спектры двух веществ и их суммарный спектр представлены на рис. 10.2. Принцип аддитивности (суммирования) оптических плотностей широко используют в аналитической химии.

Определение содержания вещества методом спектрофотометрии можно проводить как непосредственно, так и с использованием специальных фотометрических реагентов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различие в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора.

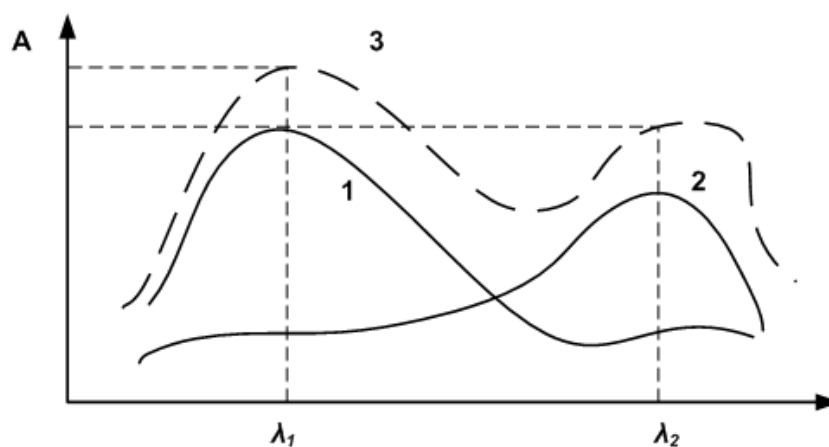


Рис. 10.2. Спектр поглощения двухкомпонентной смеси:
1 — спектр компонента А; 2 — спектр компонента Б; 3 — суммарный спектр

Рис. 10.2. Спектр поглощения двухкомпонентной смеси

Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо.

Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчива во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно - закону Бугера - Ламберта-Бера.

В неорганическом фотометрическом анализе наиболее часто используют реакции комплексообразования ионов определяемых элементов с неорганическими и, особенно, с органическими реагентами; реже — реакции окисления-восстановления, синтеза и других типов. В органическом фотометрическом анализе чаще применяют реакции синтеза окрашенных соединений, которыми могут быть азосоединения, полиметиновые и хинониминовые красители, ациформы нитросоединений и др. Иногда используют собственную окраску веществ.

Основными параметрами, которые следует учитывать при выборе оптимальных условий фотометрических определений, являются длина волны, оптическая плотность, толщина светопоглощающего слоя и концентрация окрашенного вещества.

Условия и последовательность фотометрического определения вещества следующие:

- Выбор фотометрической формы вещества, т.е. соединение, в которое переводят вещество для измерения оптической плотности, с учетом ϵ_{λ} и наличия других компонентов в анализируемом объекте.

- Измерение спектра поглощения и выбор оптимальной длины волны, как правило, это максимум поглощения. Однако если примесь при этой длине волны поглощает, то лучше выбирать другую область спектра.
- Исследование влияния посторонних веществ на оптическую плотность.
- Установление области концентраций подчинения закону Бугера –Ламберта-Бера. Для этого используют стандартные растворы определяемого вещества различных концентраций, проводят фотометрическую реакцию и одновременно готовят холостой раствор (не содержащий определяемое вещество). Подбирают кювету так, чтобы оптическая плотность раствора с наименьшей концентрацией была не менее 0,05...0,1, а с самой высокой не более 0,8... 1,0 и толщина поглощающего слоя $l < 5$ см. Наименьшая ошибка при значении $A = 0,434$; наибольшая — если $1,5 < A < 0,01$.

Измеряют оптическую плотность всех растворов. Если график зависимости $A = f(c)$ представляет собой прямую линию, то растворы подчиняются закону Бугера—Ламберта—Бера (полученную прямую используют в качестве градуировочного графика).

- Проведение расчётов по определению концентрации вещества, находящегося в растворе. Существует несколько приёмов фотоэлектрических измерений: метод градуировочного графика; метод молярного коэффициента поглощения; метод добавок; метод дифференциальной фотометрии; метод спектрофотометрического титрования. Чаще всего применяется метод градуировочного графика.
- Проверка результата анализа, оценка его воспроизводимости и выдача окончательного результата с метрологической оценкой.

На практике часто возникает задача определения двух или более компонентов, находящихся в одном растворе. При некоторых условиях возможно их одновременное определение без предварительного разделения. В простейшем случае вещества поглощают при разных длинах волн, и анализ смеси сводится к определению каждого компонента в отдельности. Если же спектры веществ перекрываются, то для анализа смеси используют один из методов, основанных на законе аддитивности оптических плотностей. Из них наиболее известен метод Фирордта, заключающийся в измерении оптической плотности смеси при нескольких длинах волн и составлении системы уравнений, включающих неизвестные концентрации компонентов смеси. Применение метода Фирордта требует подчинения растворов обоих компонентов основному закону светопоглощения и предварительного определения молярных коэффициентов поглощения при двух длинах волн.

В спектрофотометрии в отличие от фотометрии исследуют поглощение монохроматического света, т.е. излучения в узком интервале длин волн ($\pm 1 - 2$ нм). В связи с этим повышается точность определений и снижается предел обнаруживаемых концентраций. Поэтому спектрофотометрический метод особенно пригоден для определений малых количеств веществ. Другим

преимуществом является возможность исследования бинарных и многокомпонентных систем, включая ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра.

Аппаратура для измерения поглощения света. Прибор для измерения светопоглощения должен выполнять две основные задачи:

- 6 разложение полихроматического света и выделение нужного интервала длин волн;
- 7 измерение поглощения света веществом.

Каждый спектральный прибор включает: источник излучения, устройство для выделения нужного интервала длин волн (монохроматор или светофильтр), кюветное отделение, детектор, преобразователь сигнала, индикатор сигнала. Порядок расположения узлов может быть разным (рис. 10.3).

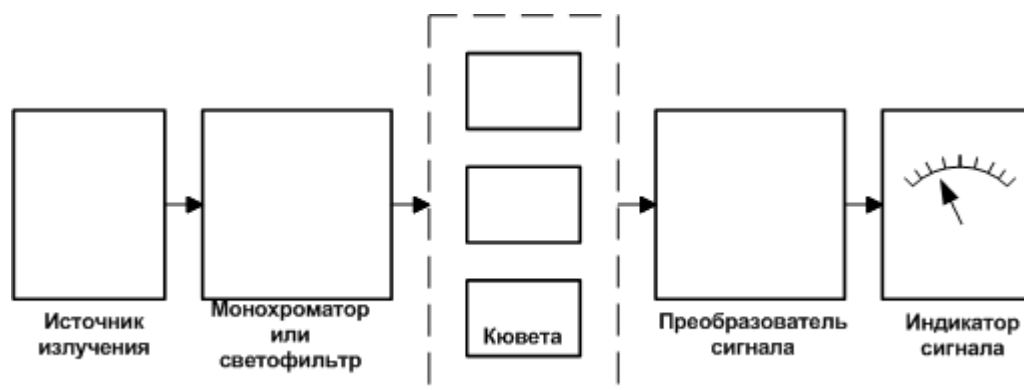


Рис. 10.3 - Основные узлы абсорбционных приборов

Источники. В молекулярной абсорбционной спектроскопии в качестве источника в основном используют лампы накаливания, испускающие непрерывное излучение. В УФ-области применяют водородные, дейтериевые, ксеноновые лампы, излучающие свет с длинами волн не менее 350 нм. Это газоразрядные трубки, представляющие собой баллоны из кварца, заполненные газом под высоким давлением. В результате электроразряда молекулы газа возбуждаются и возвращаются в исходное состояние, испуская непрерывный спектр. В ближней УФ, видимой и ближней ИК-областях (350...3000 нм) применяют вольфрамовые лампы, штифты Нернста, галогеновые лампы, нихромовые излучатели, глобаторы, лазеры.

Монохроматоры и светофильтры. В зависимости от способа монохроматизации различают два класса абсорбционных приборов: фотометры и спектрофотометры. В фотометрах используют светофильтры, в спектрофотометрах — призмы и дифракционные решетки.

Кюветы. В абсорбционной спектроскопии измеряют не абсолютные значения оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения, оптическая плотность которого принята за нуль. Кювету с исследуемым раствором называют рабочей, а с

раствором сравнения — кюветой сравнения. Кюветы должны быть прозрачны в области спектра, в которой ведётся измерение оптической плотности. Для работы в видимой области кюветы изготавливают из стекла, а в ультрафиолетовой — из кварца.

Детекторы. Для приёма сигнала в видимой и УФ-областях обычно применяют сурьмяно-цезиевый (180...650 нм) и кислородно-цезиевый (600... 1100 нм) фотоэлементы, а также фотоумножители.

К этим основным узлам следует добавить оптическую систему, состоящую из линз, зеркал и призм. Они служат для создания параллельного пучка света, изменения его направления. Для уравнивания световых потоков служат диафрагмы, оптические клинья.

Фотоэлектроколориметры (ФЭК) имеют простую конструкцию и пригодны для измерения концентраций веществ в видимой и ближней УФ-области. Спектрофотометры имеют более сложную конструкцию, их применяют для получения спектров поглощения и для измерения концентраций веществ. Оптические детали изготавливают из кварца, что позволяет измерить светопоглощение в видимой и УФ-области.

В зависимости от способа измерения различают одно- и двухлучевые приборы, от способа регистрации — регистрирующие и нерегистрирующие.

В двухлучевых приборах излучение от источника разделяется на два потока. Один из них проходит через исследуемый раствор, другой — через раствор сравнения. Оба оптических пути должны быть идентичны; для этого прибор снабжён двумя идентичными наборами светофильтров, детекторов, зеркал и линз. В современных приборах стремятся заменить пару деталей (например, детекторов) одной. Для регистрации сигнала, как правило, используют компенсационную схему, основанную на уравнивании фототоков регулированием щели.

Двухлучевые спектрофотометры построены по тому же принципу, что и фотоэлектроколориметры, но схемы их более сложны. К ним относятся SPECORD 250, СПЕКОЛ 2000 и др.

В однолучевых приборах излучение от источника проходит только через кювету сравнения или кювету с исследуемым раствором поочередно (например, SPECORD 40, СФ-46).

Однолучевой спектрофотометр СФ-46 (рис. 10.4) со встроенной микропроцессорной системой предназначен для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности жидкостей и твёрдых веществ в области 190...1100 нм. Диспергирующим элементом для сканирования излучения по длине волны служит дифракционная решётка. Источниками сплошного излучения, обеспечивающими работу прибора в широком диапазоне длин волн, служат дейтериевая лампа (область 186...350 нм) и лампа накаливания (320... 1100 нм). Приёмниками излучения (болотметрами) служат соответственно сурьмяно-цезиевый (в области 186...650 нм) и кислородно-цезиевый (в области 600... 1100 нм) фотоэлементы.

Кроме первичных оптических характеристик исследуемых веществ (коэффициента пропускания и оптической плотности), конструкция спектрофотометра СФ-46 позволяет определить концентрацию анализируемых веществ (с помощью микропроцессорной системы), а также скорость изменения оптической плотности, что важно для изучения кинетики химических реакций в растворах.

Типы приборов, используемых для фотометрических измерений приведены в табл.10.1.

Метод УФ-спектрофотометрии основан на определении веществ по собственному поглощению света. Многие органические соединения, растворённые в том или ином растворителе, характеризуются способностью поглощать УФ-лучи. Анализ проводят без предварительной обработки исследуемого раствора, он основан только на собственном поглощении определяемых веществ. При таких определениях достигается довольно высокая чувствительность (0,2...0,5 мкг/см³). В качестве растворителей используют воду, этилен, гексан, гептан, изооктан и др. Очень важно, чтобы растворитель не содержал примесей, поглощающих в той же области, что и исследуемые вещества. Измерения светопоглощения проводят главным образом в диапазоне 220...370 нм. При более низких значениях длин волн сильнее сказывается влияние посторонних веществ.

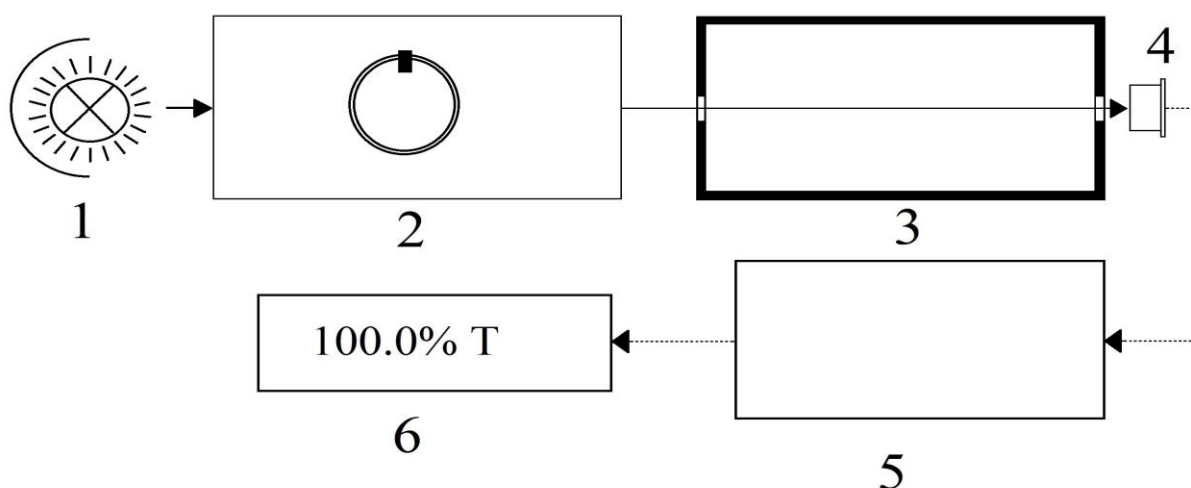
Таблица 10.1 - Типы приборов, используемых для фотометрических измерений

Наименование и тип прибора	Спектральный диапазон
Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2	315... 980 нм
Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2МП	315... 990 нм
Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-3	315... 990 нм
Спектрофотометр СФ-2000	190... 1100 нм
Спектрофотометр SPECORD 250	190... 1100 нм
Спектрофотометр SPEKOL 2000	190... 1100 нм
Спектрофотометр SPECORD 40	190... 1100 нм
ИКС-25	4000... 250 см ⁻¹
ИКС-29	4000... 400 см ⁻¹
Флюорат-02	Универсальный

Схема лабораторной установки

Спектрофотометр состоит из следующих основных частей (рис. 10.4):

- галогенная лампа как источник света;
- монохроматор для выделения спектрального диапазона требуемых длин волн;
- кюветное отделение, служащее для размещения проб и калибровочных растворов;
- детектор для регистрации света и преобразования его в электрический сигнал;
- электроника, обеспечивающая проведение измерений и управление работой прибора;
- индикатор для отображения результатов измерений и вспомогательной информации.



1-Источник света; 2-Монохроматор; 3-Кюветное отделение; 4-Детектор;
5-Электронная схема; 6-Индикатор.

Рисунок 10.4 - Функциональная схема спектрофотометра

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока Φ_0 , прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и светового потока Φ , прошедшего через исследуемую среду. Световые потоки Φ_0 и Φ преобразуются фотоприемником в электрические сигналы U_0 , U . Также измеряется U_t – сигнал от неосвещенного приемника. По величине этих сигналов микропроцессором спектрофотометра рассчитывается и отображается на дисплее результат измерения в виде коэффициента пропускания, оптической плотности или концентрации в зависимости от выбранного режима измерения.

Задание

- 1 Определить коэффициент пропускания τ , %;
- 2 Определить оптическую плотность A ;
- 3 Определить концентрацию железа в исследуемой воде (C), $мг/л$

Проведение опыта

1 Описание кнопок

На рисунке 10.5 изображена панель управления прибора. Пользователь может производить все операции путем нажатия соответствующих клавиш и видеть все результаты на ЖК-дисплее.

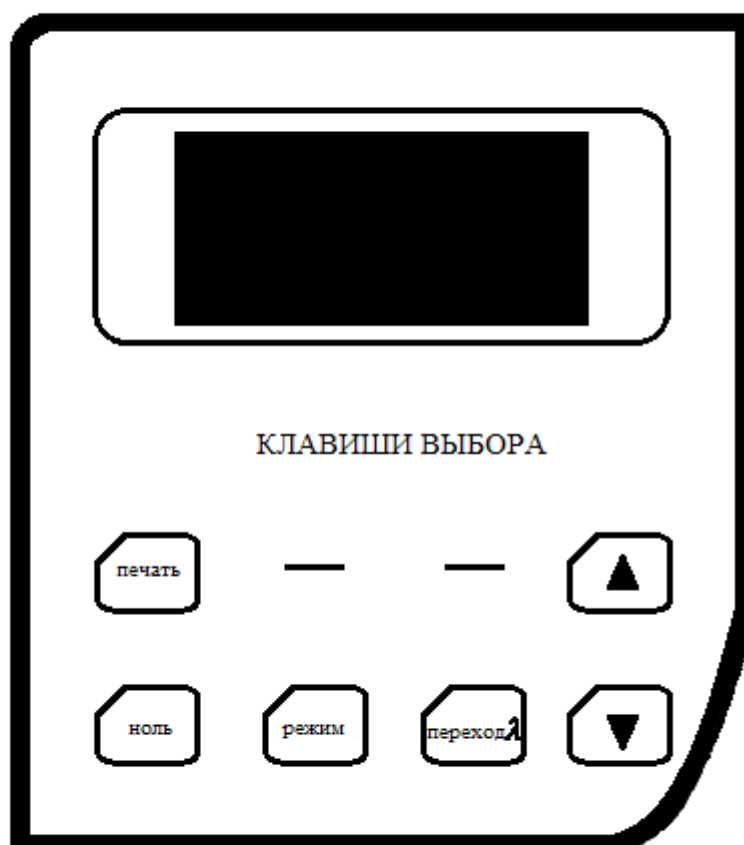


Рисунок 10.5 - Панель управления спектрофотометра ПЭ-5400В

«ПЕРЕХОД λ »	Установка длины волны;
«РЕЖИМ»	Режим работы;
«НОЛЬ»	Обнуление (установка 0%T и 0 A и компенсации темнового тока);
«ПЕЧАТЬ»	Печать результатов работы;
« \uparrow », « \downarrow »	Клавиши прокрутки для выбора значения/функции;
« \leftarrow »	Клавиши выбора действия;

Варианты действий появляются в нижней части дисплея. Позиции клавиш соответствует позиции вариантов действий, обозначенных на дисплее.

2 Включение спектрофотометра

Включить спектрофотометр с помощью сетевого выключателя, расположенного на задней панели прибора.

На дисплее начинает отображаться ход процедуры самотестирования.

При завершении самотестирования на дисплее отображается главное меню (Рис. 10.6).

***Внимание:** Во время выполнения самотестирования кюветное отделение прибора должно быть пустым. В это время также не следует открывать крышку кюветного отделения.*

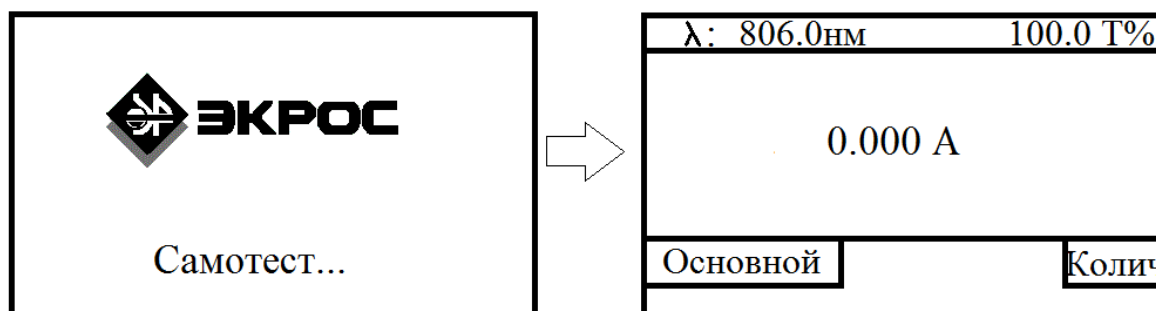


Рисунок 10.6 - Главное меню

3 Основные функции

3.1 Установка длины волны

Нажмите кнопку «ПЕРЕХОД λ » для перехода в меню установки длины волны. Далее нажимайте кнопки « \uparrow » или « \downarrow » для выбора требуемой длины волны, затем нажми **ОК** (F1) для подтверждения операции. После того, как длина волны была изменена, прибор автоматически возвращается в главное меню. Если вы не хотите изменять длину волны, нажмите кнопку (F2) для отмены изменений и возврата в главное меню. (Рис. 10.7)

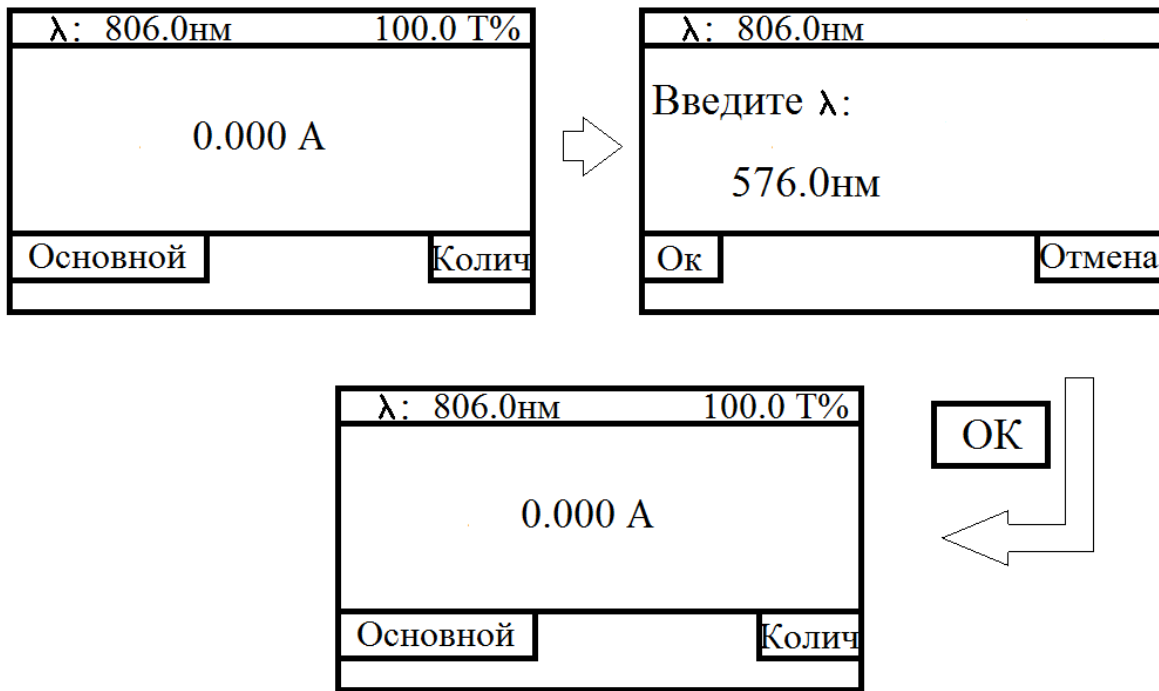


Рисунок 10.7 - Установка длины волны

Внимание: после изменения длины волны прибор автоматически выполняет процедуру обнуления, поэтому рекомендуется предварительно поместить в рабочую зону кювету с раствором сравнения. В противном случае в дальнейшем будет необходимо выполнить обнуление с помощью кнопки «НОЛЬ».

3.2 Установка 0А/100%Т (обнуление)

Поместите кювету с раствором сравнения на пути светового пучка и нажмите кнопку «НОЛЬ» для установки 0А/100%Т (Рис. 10.8).

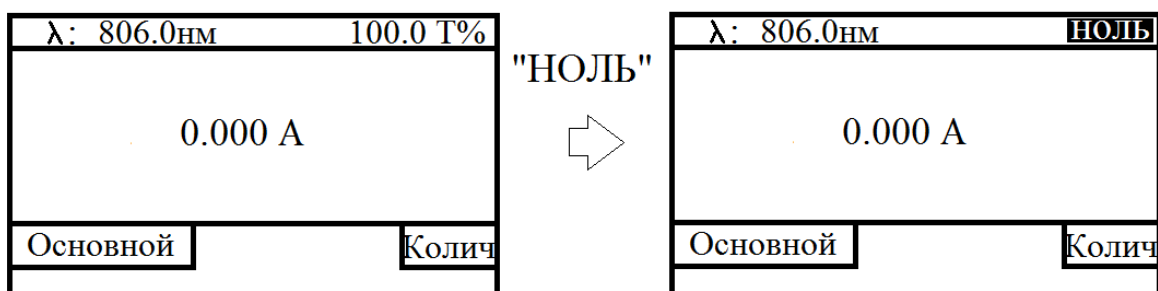


Рисунок 10.8-Установка 0А/100%Т

3.3 Режимы работы и параметры

Нажмите клавишу «РЕЖИМ» для перехода в меню выбора параметров и режимов, используйте клавиши «↑» и «↓» для выбора нужной функции, затем нажмите кнопку **ОК** (F1) для перехода в соответствующий режим или изменения выбранного параметра (Рис.10.9).

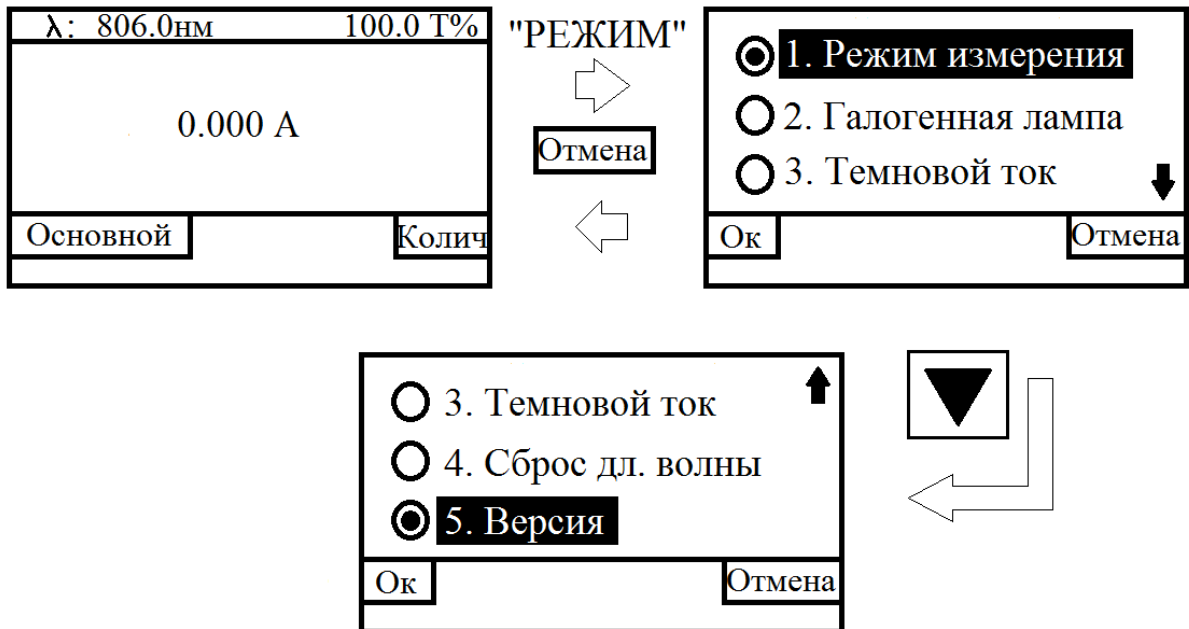


Рисунок 10.9 - Режимы работы

3.4 Режим измерения

Установите курсор на пункт меню «Режим измерения» и нажмите **ОК** (F1), появится меню выбора режимов отображения результатов измерений (Рис. 10.10).

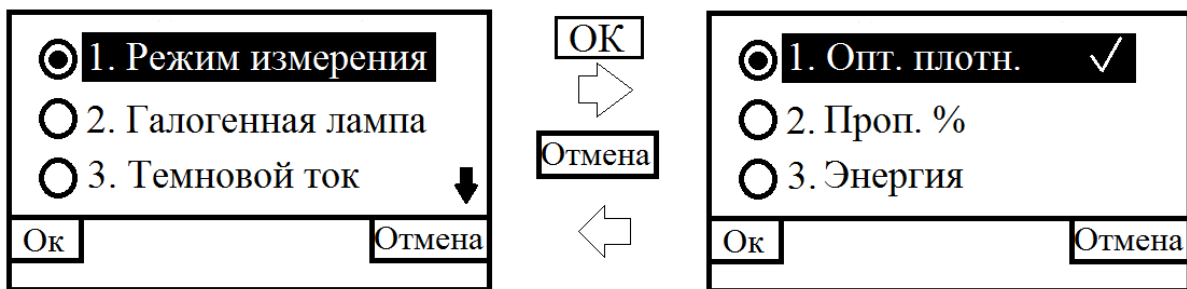


Рисунок 10.10 - Режим измерения

С помощью клавиш прокрутки «↑» и «↓» выберите нужный режим и нажмите кнопку (F1) **ОК** для подтверждения выбора.

При подтверждении напротив выбранного режима появляется символ « ✓ », при нажатии кнопки (F2) **Отмена** происходит возврат в предыдущее меню.

3.5 Галогенная лампа

Установите курсор на пункт меню «Галогенная лампа» и нажмите **ОК** (F1), появится меню управления галогенной лампой (Рис. 10.11).

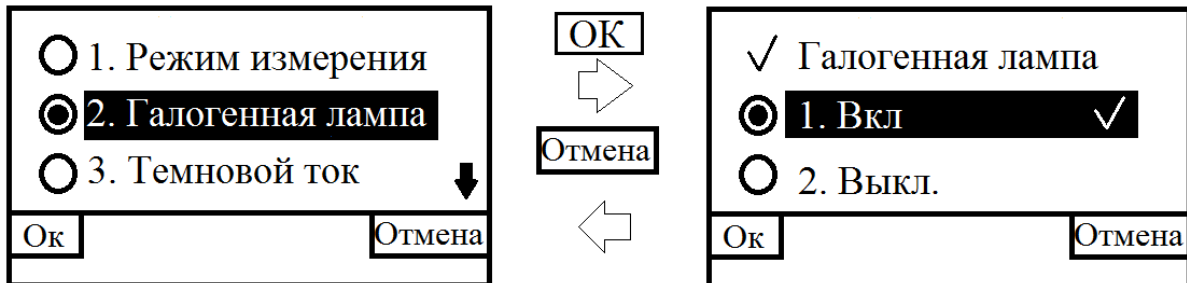


Рисунок 10.11 - Управление галогенной лампой

Выберите необходимый режим работы галогенной лампы и нажмите **ОК** (F1) для подтверждения выбора, или нажмите **Отмена** (F2) для возврата в предыдущее меню.

3.6 Темновой ток

Эту функцию следует использовать при изменении условий окружающей среды. Установите курсор на пункт меню «Темновой ток» и нажмите **ОК** (F1), прибор выполнит компенсацию темнового тока и вернется в меню выбора режимов и параметров (Рис. 10.12). Для возврата в предыдущее меню нажмите кнопку **Отмена** (F2).

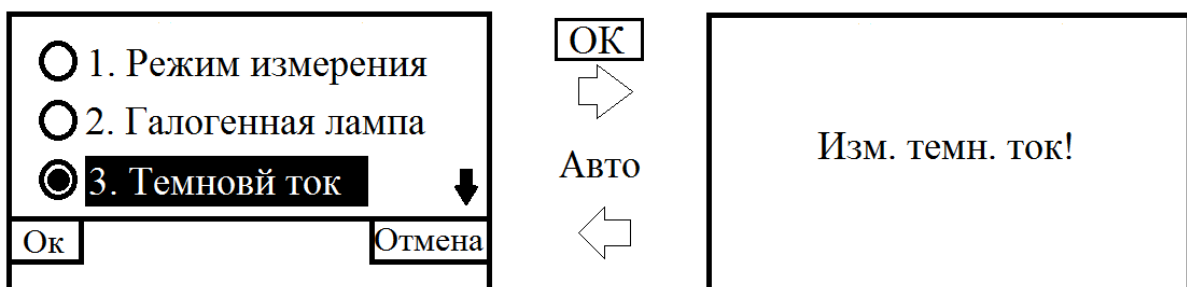


Рисунок 10.12- Компенсация темнового тока

3.7 Перестановка длин волн

Установите курсор на пункт меню «Сброс дл. волны» и нажмите **OK** (F1), прибор начинает калибровку шкалы длин волн (Рис. 10.13) после чего автоматически возвращается в предыдущее меню.

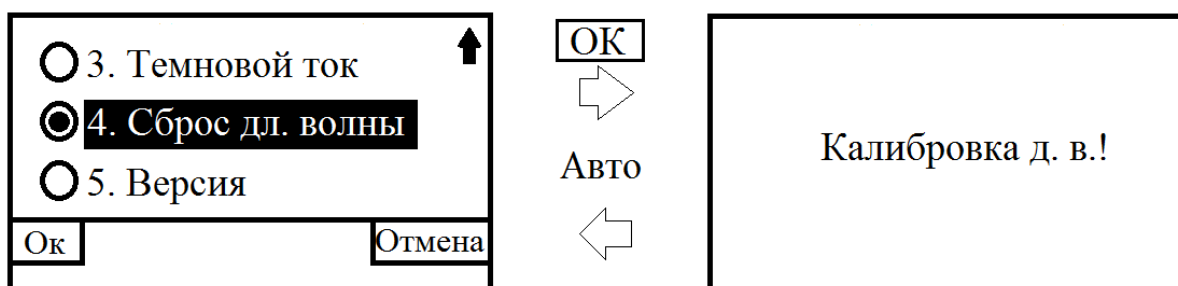


Рисунок 10.13-Калибровка длин волн

3.8 Версия

Установите курсор на пункт меню «Версия» и нажмите (F1), **OK** на дисплее отобразится модель прибора, а также версия программного и аппаратного обеспечения (Рис. 10.14). Для возврата в предыдущее меню нажмите любую клавишу.

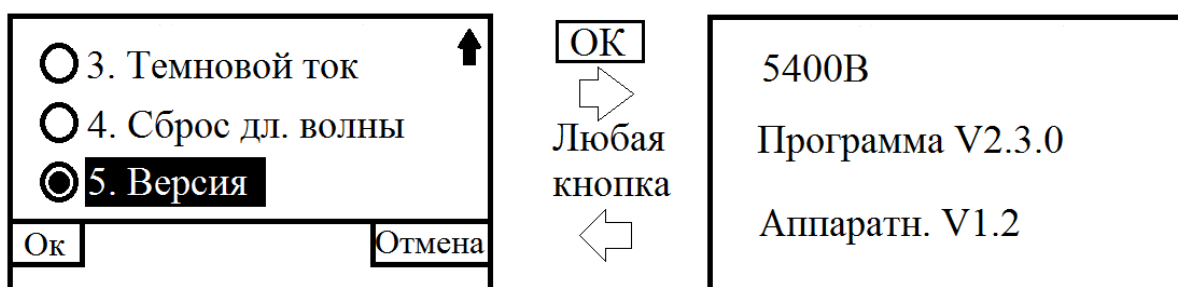


Рисунок 10.14 Версия

4 Общие положения при измерениях

- используемые для измерений кюветы, имеющие одинаковую рабочую длину, должны иметь одинаковое пропускание при заполнении одним раствором;
- рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираться спиртоэфирной смесью;
- при установке кювет в кюветодержатель нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей (ниже уровня жидкости в кювете);

- наличие загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях кюветы приводит к получению неверных результатов измерений;
- жидкость наливается в кюветы по риску или примерно на $\frac{3}{4}$ высоты кюветы, если риска отсутствует, т.к. в противном случае наблюдается затекание жидкости по углам, что создает впечатление протекания кюветы;
- рекомендуется закрывать кюветы крышками.

5 Подготовка кювет

5.1 Подготовка кювет с раствором сравнения

Раствор сравнения (холостой раствор, контрольный раствор) – раствор, по отношению к которому производятся измерения.

Промойте кювету дистиллированной водой или растворителем. Наполнив чистую кювету дистиллированной водой или другим растворителем, являющимся раствором сравнения, протрите кювету с наружной стороны салфеткой, чтобы удалить отпечатки пальцев или капельки жидкости.

5.2 Подготовка кюветы с исследуемым раствором

Промойте вторую чистую кювету изнутри небольшим количеством исследуемого раствора для анализа. Наполните кювету исследуемым раствором и оботрите ее салфеткой снаружи.

6 Определение коэффициента пропускания и оптической плотности

6.1 Переход в основной режим

В спектрофотометре ПЭ-5400В, реализованы два режима работы: «Основной» и «Количественный». Определение коэффициента пропускания и оптической плотности производится в основном режиме.

Сначала установите требуемую длину волны (см. п.3.1). Ручкой для перемещения кюветодержателя подведите кювету с раствором сравнения в рабочую зону и нажмите кнопку «Основной» (F1). После автоматического выполнения обнуления, прибор переходит в основной режим работы (Рис. 10.15).

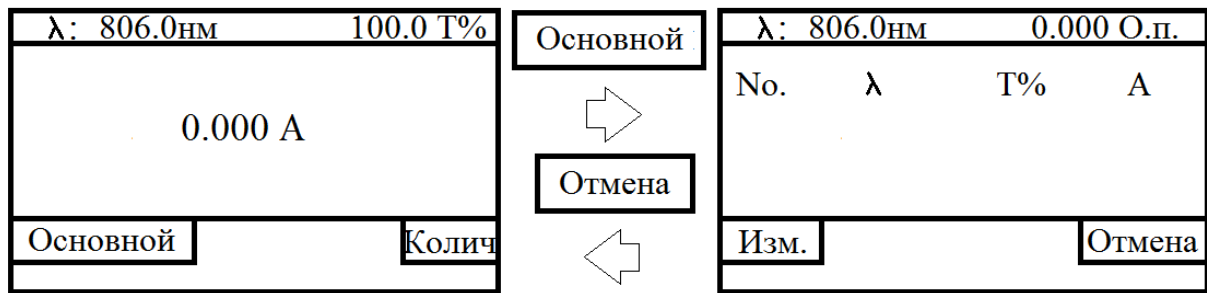


Рисунок 10.15-Переход в основной режим работы

6.2 Измерение

Подведите в рабочую зону кювету с исследуемым раствором и нажмите кнопку **Изм.** (F1) для проведения измерения. Результаты измерения отобразятся на дисплее, а образцу автоматически будет присвоен номер (Рис. 10.16).

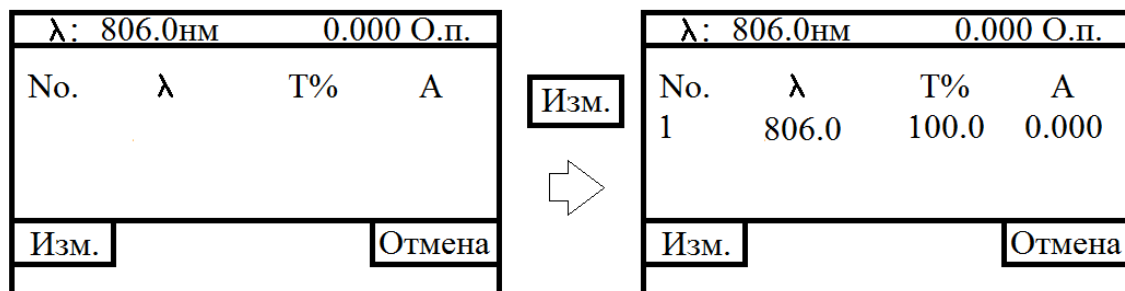


Рисунок 10.16 - Проведение измерений

Повторяйте указанные действия для проведения измерений других образцов, результаты будут нумероваться в порядке увеличения.

В памяти прибора может храниться до 200 измерений, по три измерения на экране. Для выбора нужной строки используйте клавиши прокрутки «↑» и «↓».

При необходимости сменить длину волны и выполнить обнуление, нужно использовать кнопки «**ПЕРЕХОД λ**» и «**НОЛЬ**».

Для возврата в главное меню нажмите кнопку (F2) **Отмена**

6.3 Печать и удаление результатов измерений

Нажмите кнопку «**ПЕЧАТЬ**», на дисплее отобразится меню печати и удаления результатов измерения (Рис. 10.17).



Рисунок 10.17-Меню печати и удаления

Установите маркер на необходимый Вам пункт, затем нажмите **ОК** (F1) для подтверждения.

Пункт 1 означает печать и удаление всех данных после печати.

Пункт 2 означает, что все данные будут удалены из памяти прибора без печати.

Пункт 3 означает возврат в предыдущее меню, без совершения каких-либо операций с данными, для этого также можно нажать кнопку (F2) **Отмена**

7 Определение концентрации растворов

Измерения значений концентрации неизвестных проб производится в количественном режиме по градуировочному уравнению $C=K*A+B$, где C – концентрация, A – оптическая плотность, K и B – коэффициенты.

7.1 Переход в количественный режим

Находясь в главном меню, нажмите кнопку **Колич** (F2) для перехода в количественный режим. Вы можете выбрать одну из трех операций (Рис. 10.18): создание, загрузка или удаление из памяти прибора градуировочной кривой.

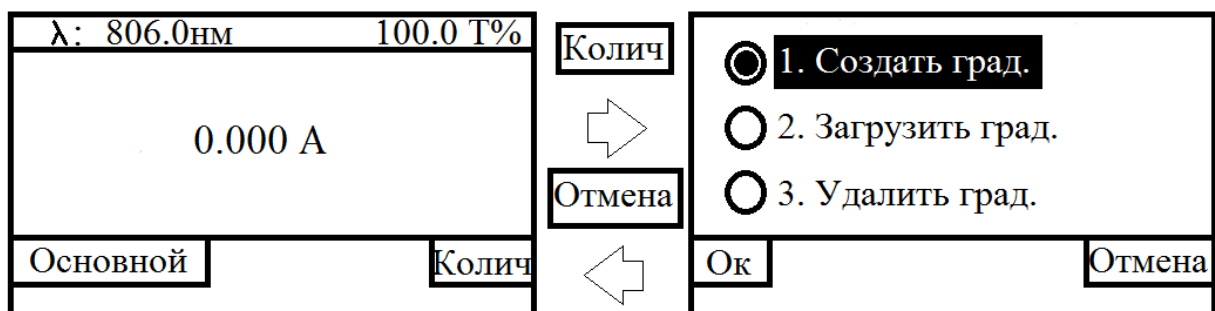


Рисунок 10.18 - Меню работы с градуировками

7.2 Создание градуировочной кривой

Используя кнопки прокрутки «↑» и «↓» переместите маркер на первый пункт и нажмите (F1) **ОК** подтверждения. Отобразится меню выбора операций построения градуировочной кривой (Рис. 10.19).

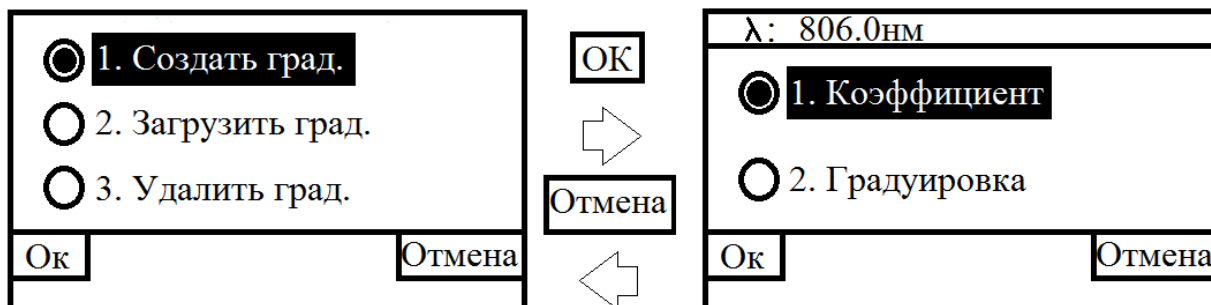


Рисунок 10.19 - Меню построения градуировочной кривой

Если уравнение кривой известно, то можно выбрать пункт «Коэффициент», ввести все необходимые коэффициенты градуировочного уравнения и приступить к измерению неизвестных образцов. Если уравнение неизвестно, то необходимо построить градуировочную кривую с помощью образцовых растворов. Для построения кривой может быть использовано до 9 стандартных образцов.

7.3 Коэффициент

- Установите курсор на пункт меню «Коэффициент» и нажмите **ОК** (F1), на дисплее отобразится меню установки длины волны. (Рис. 10.20).

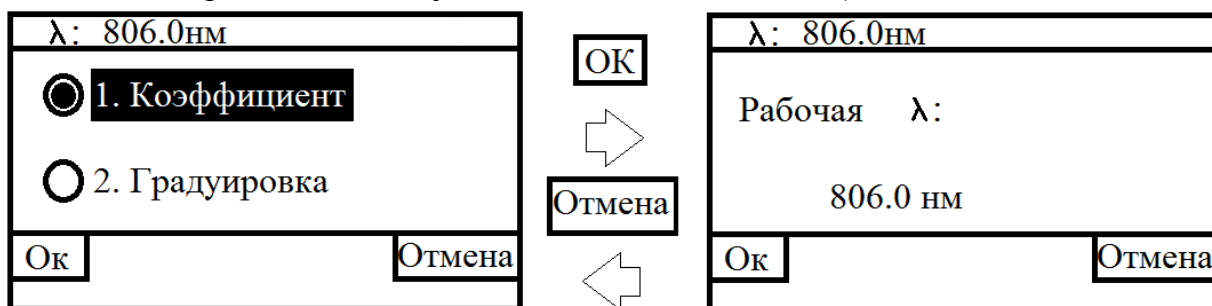


Рисунок 10.20 Меню установки рабочей длины волны

- Используя клавиши прокрутки «↑» и «↓» установите необходимое значение длины волны и нажмите **ОК** (F1). Появится меню задания коэффициента (Рис. 10.21).

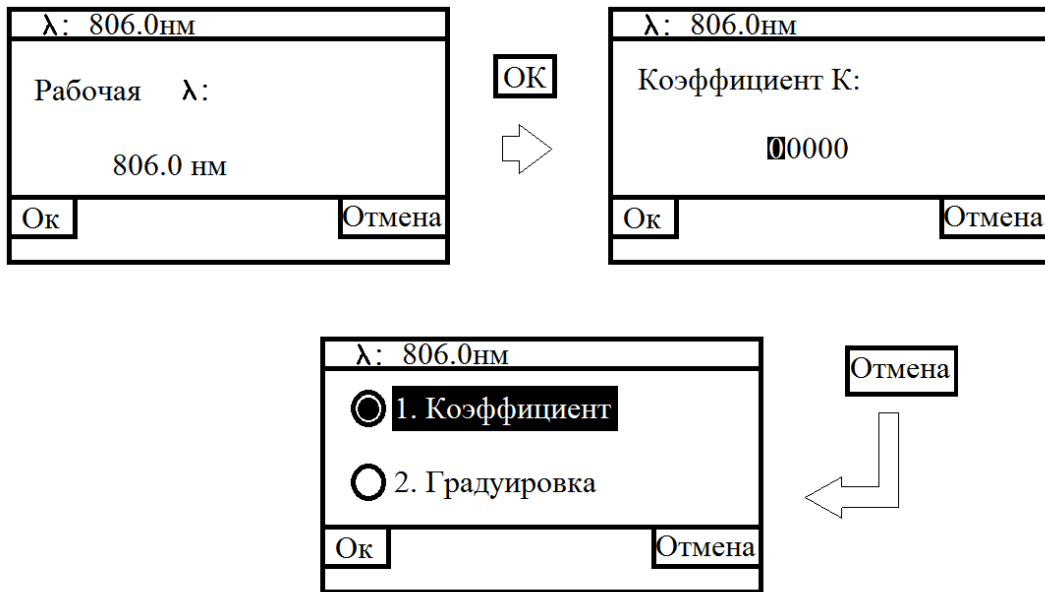


Рисунок 10.21 Меню ввода коэффициента К

7.4 Задание коэффициента К

На экране появляются пять нулей, курсор находится на первом нуле. Используйте клавиши прокрутки « \uparrow » и « \downarrow » для задания первой цифры (0÷9) и нажмите **ОК** (F1) для подтверждения выбора, после чего курсор автоматически переместится на следующую позицию.

Значения позиций со второй по пятую можно также задать в диапазоне 0÷9 и десятичный разделитель. Присвойте значения этим позициям тем же путем, что и первой.

7.5 Задание коэффициента В

Когда последнее число коэффициента **К** будет задано путем нажатия кнопки **ОК** (F1), на дисплее отобразится меню задания коэффициента **В** (Рис. 10.22).

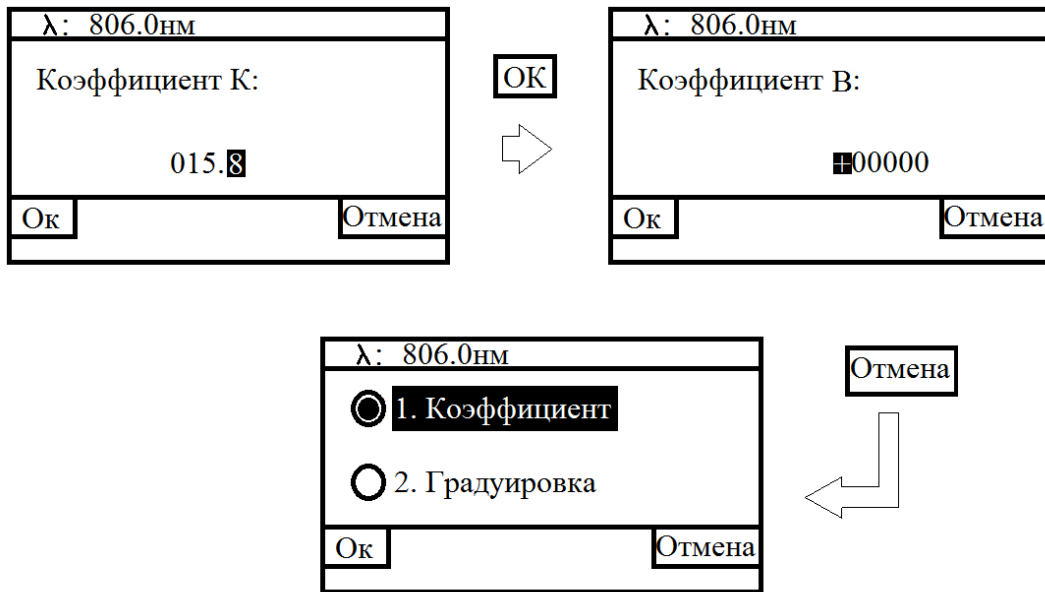


Рисунок 10.22 - Меню ввода коэффициента В

Здесь в первой позиции может быть «+» либо «-», все остальные позиции коэффициента **В** задаются так же, как и для коэффициента **К**. После того как последняя позиция будет задана и подтверждена нажатием кнопки **Ок** (F1), на дисплее появится график градуировки (Рис. 10.22).

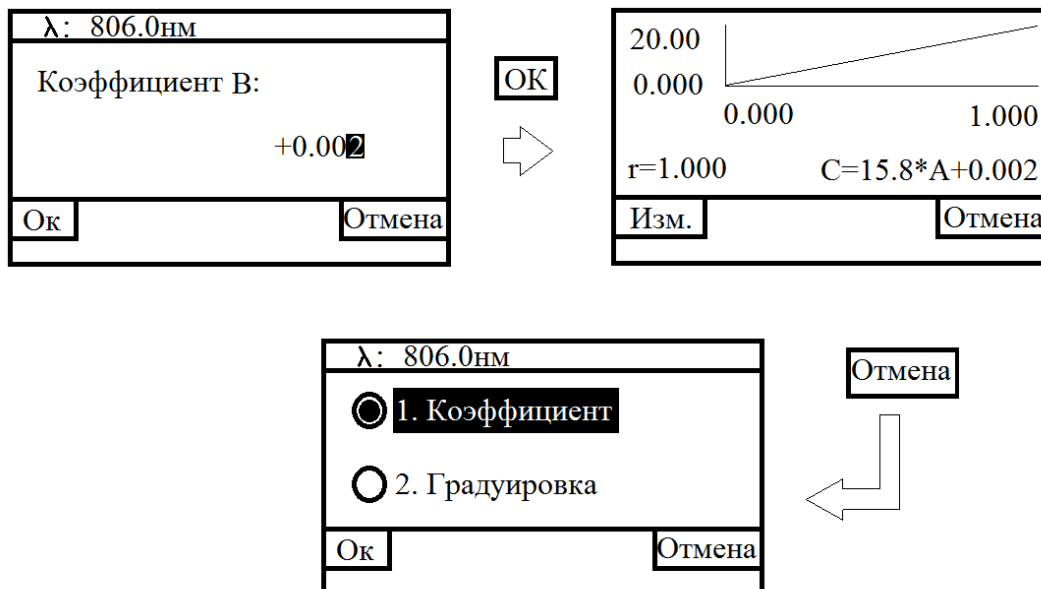


Рисунок 10.23 – График градуировки

7.6 Проведение измерений

Полученную градуировку можно использовать для определения концентрации неизвестных образцов. Для этого необходимо подвести кювету с исследуемым раствором и нажать кнопку **Изм.** (Рис. 10.24).

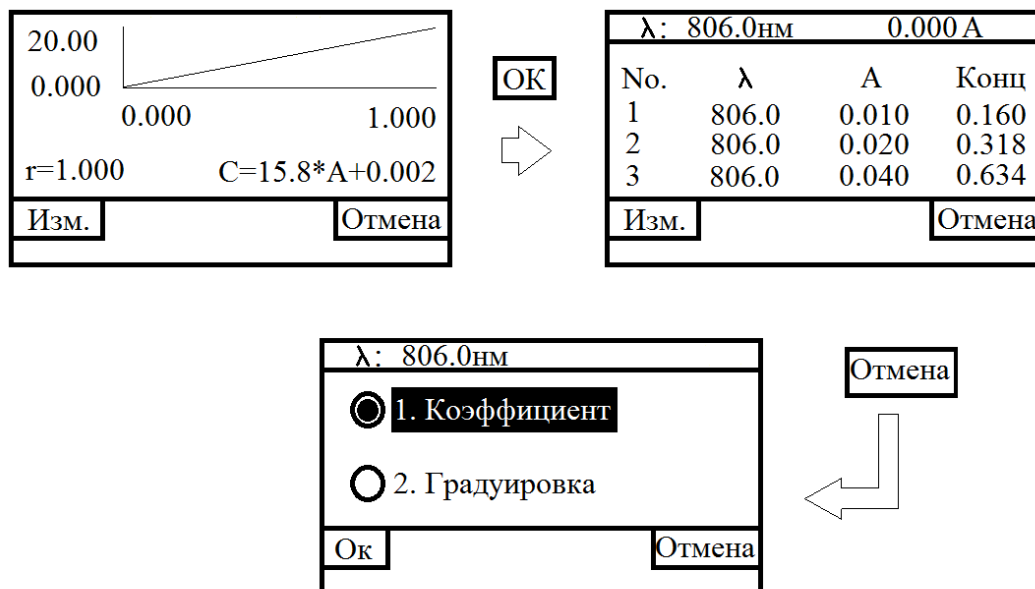


Рисунок 10.24 - Проведение измерений

7.7 Печать

Нажмите кнопку **«ПЕЧАТЬ»**, на дисплее отобразится меню печати и удаление результатов измерения (см. п. 6.3).

7.8 Градуировка

В этом режиме можно построить градуировочную кривую с помощью образцовых растворов (до 9 стандартных образцов).

7.9 Измерение раствора сравнения

Установите курсор на пункт меню **«Градуировка»** и нажмите **ОК** (F1). Далее система попросит вставить в кюветное отделение раствор сравнения (Рис. 10.25).

- Поместите кювету сравнения на путь светового пучка и закройте кюветный отсек;
- Нажмите кнопку **«ПЕРЕХОД λ»** для установки нужной длины волны (см. п. 3.1);
- Затем нажмите **ОК** (F1) для выполнения обнуления.

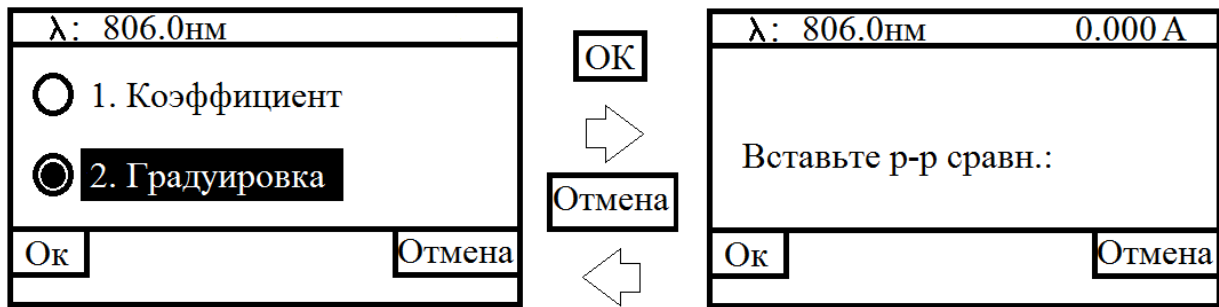


Рисунок 10.25 – Измерение раствора сравнения

7.10 Измерение оптической плотности стандартных растворов

После обнуления система попросит вас вставить в кюветное отделение стандартные растворы. Используйте клавиши прокрутки «↑» и «↓» для введения количества стандартных образцов, которые будут использованы, затем нажмите (F1) **ОК**

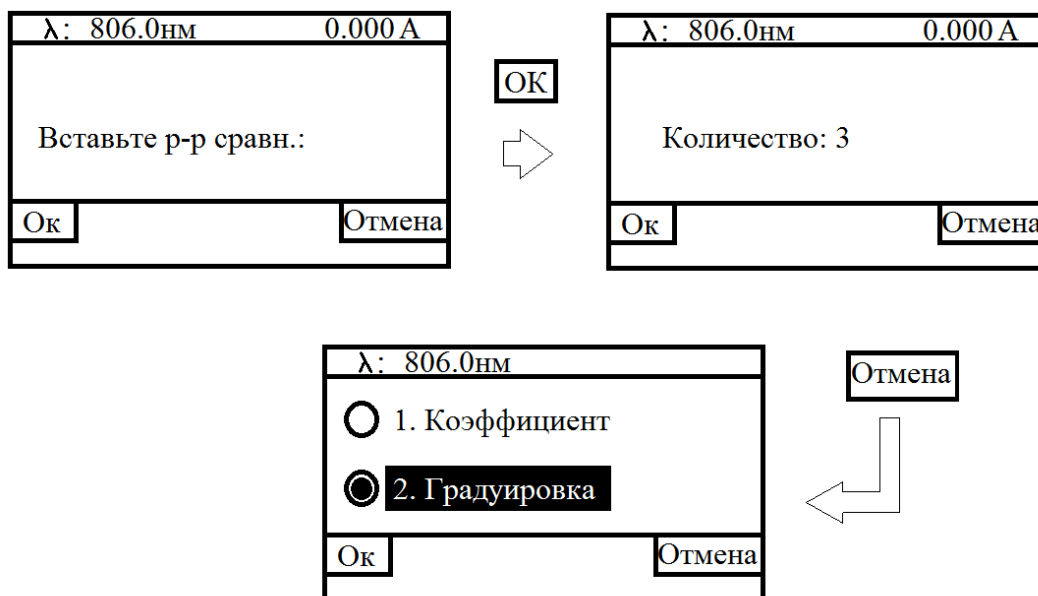


Рисунок 10.26-Ввод количества стандартных образцов

7.11 Ввод концентрации и измерение стандартных образцов

Далее необходимо выполнить последовательное измерение оптической плотности стандартных образцов, при этом перед измерением каждого образца нужно ввести значение его концентрации. Процедура ввода значений аналогична процедуре вводов коэффициентов (Рис.10.21). Каждое измерение выполняется автоматически после ввода и подтверждения последней цифры концентрации текущего образца (Рис. 10.27).

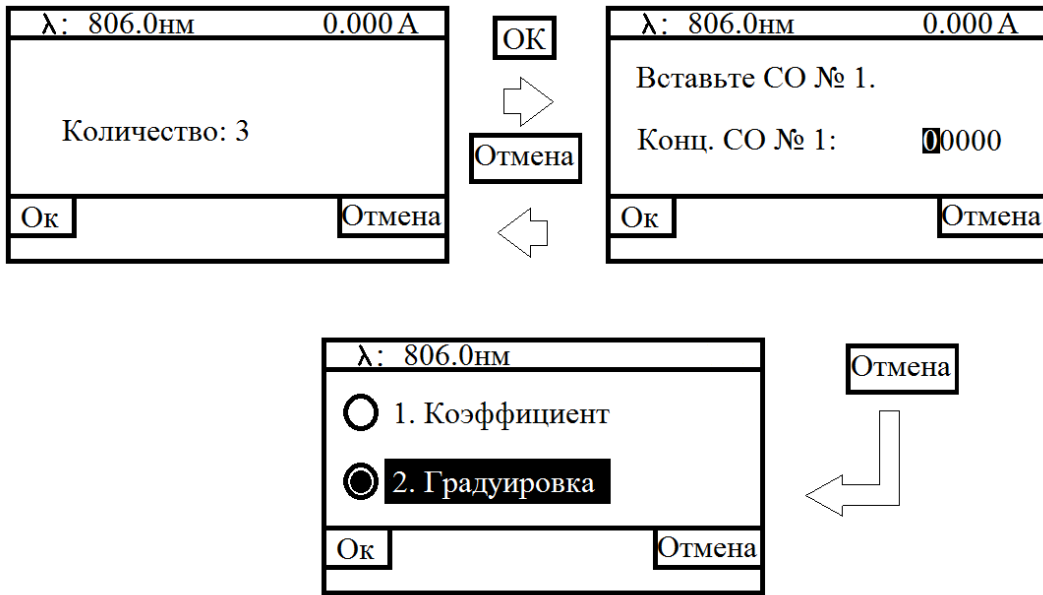


Рисунок 10.27 - Измерение стандартных образцов

7.12 Построение градуировочного графика

После завершения измерения последнего стандартного раствора на дисплее отобразится градуировочный график и будет выведено градуировочное уравнение (Рис. 10.28).

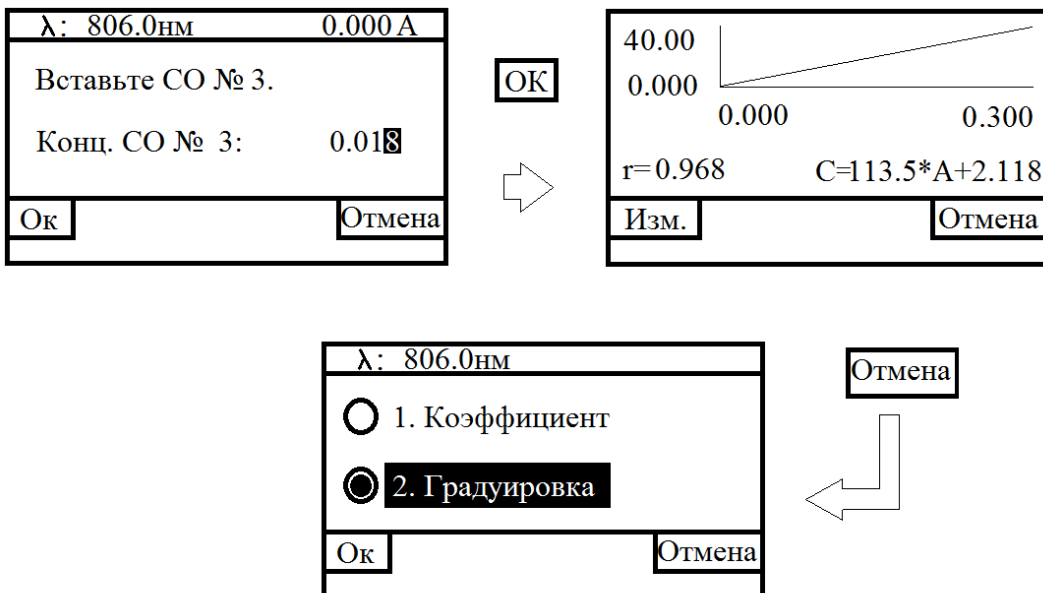


Рисунок 10.28 - Построение графика градуировки.

Эти данные будут автоматически сохранены в памяти прибора. В памяти спектрофотометра может быть сохранено до 200 наборов данных.

7.13 Процедура измерения рабочих растворов

Вставьте образец с неизвестной концентрацией в кюветодержатель, закройте кюветный отсек и поместите образец на путь светового пучка. Нажмите клавишу **Изм.** (F1) для проведения измерения. (Рис. 10.29).

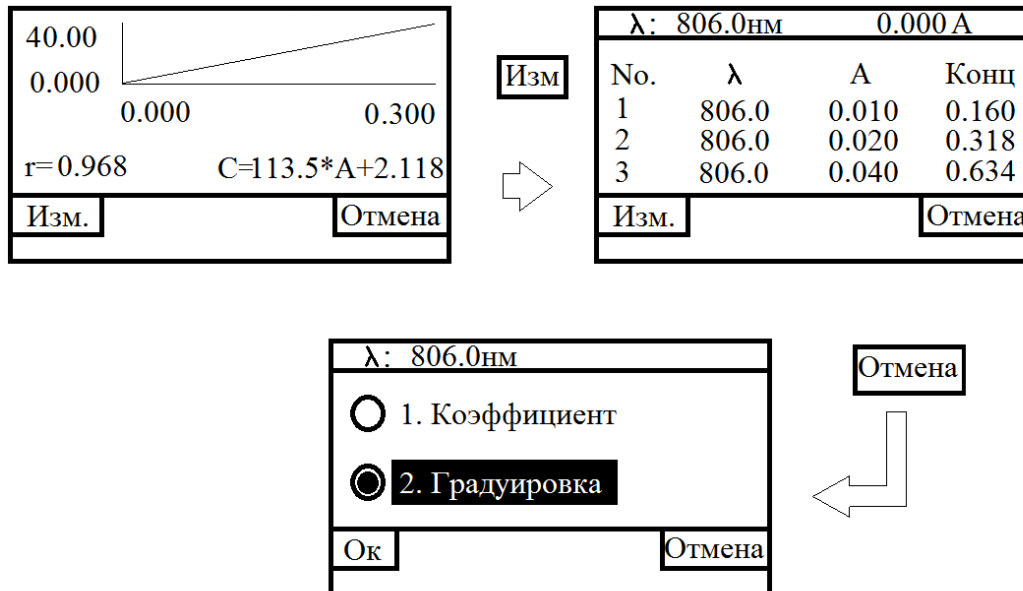


Рисунок 10.29 - Измерение рабочих растворов.

7.14 Печать

Для того чтобы распечатать результаты измерений и градуировочный график нажмите кнопку «**Печать**», на дисплее отобразится меню печати и удаления результатов измерения (см. п. 6.3).

7.15 Извлечение нужной градуировки из памяти прибора

Все градуировки, полученные в результате измерений, автоматически сохраняются в памяти прибора.

Из главного меню перейдите в количественный режим (см. п. 7.1). Выберите пункт меню «Загрузить град.» и нажмите **Ок** (F1) на дисплее появится список сохраненных градуировок (Рис. 10.30).

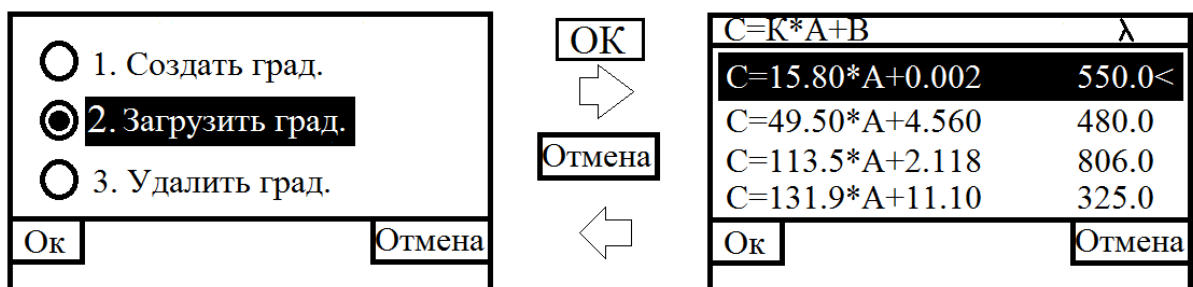


Рисунок 10.30 – Загрузка градуировки.

Используя кнопки прокрутки «↑» и «↓» установите маркер на нужное уравнение, затем нажмите **ОК** (F1) для подтверждения выбора. Прибор перейдет в режим измерений по выбранной градуировке (Рис. 10.31).

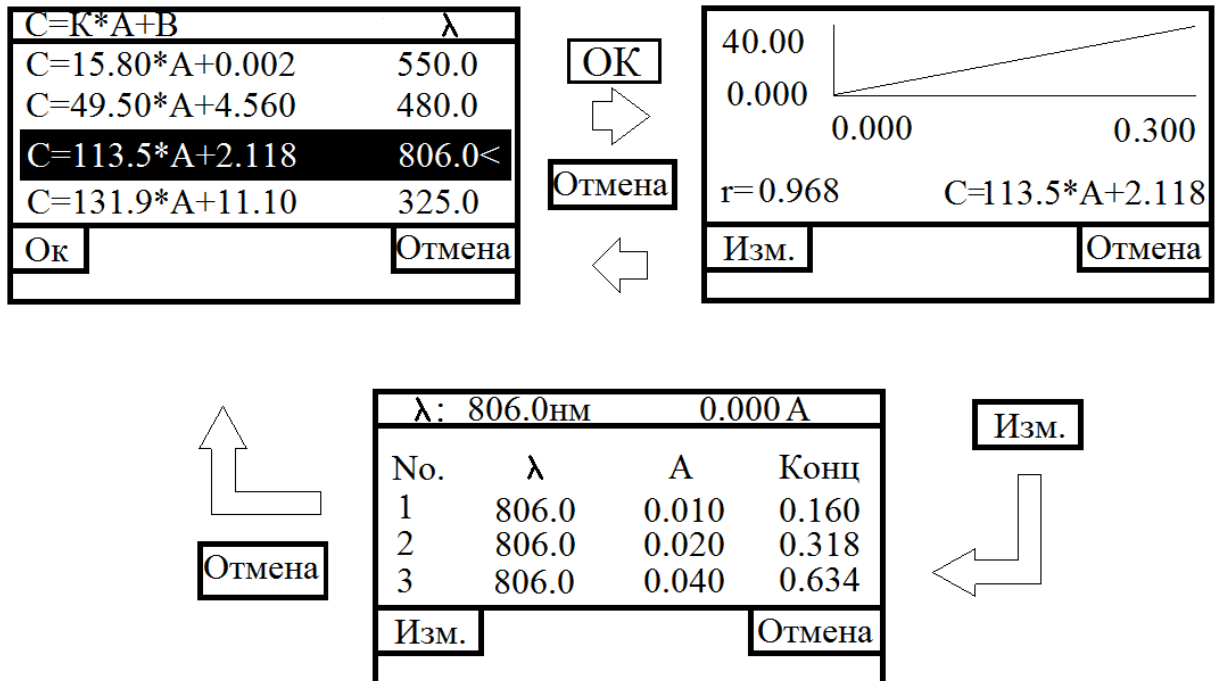


Рисунок 10.31- Измерение по выбранной градуировке.

8.7.2.8 Удаление градуировки из памяти прибора

Используя кнопки прокрутки «↑» и «↓» установите маркер на пункте меню «Удалить град.», затем нажмите **ОК** (F1) для подтверждения выбора, после чего появится список сохраненных градуировок (Рис. 10.31).

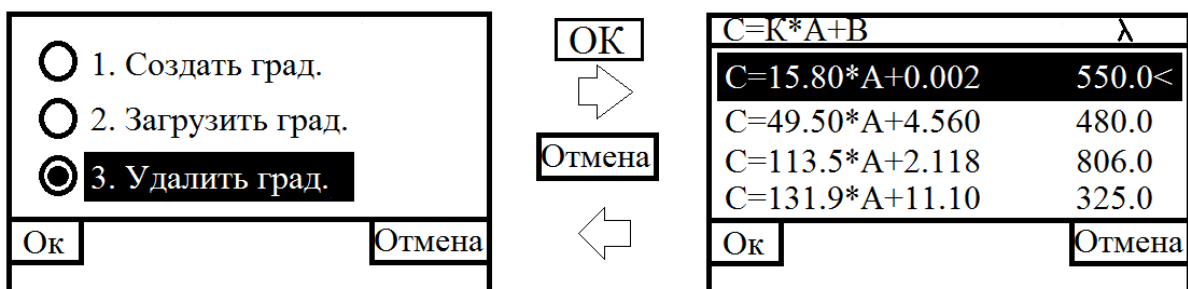


Рисунок 10.32 - Удаление выбранной градуировки.

Установите маркер на уровне градуировки, которую требуется удалить, и нажмите **ОК** (F1). Отмеченная градуировка будет удалена, также из памяти

прибора будет удалены результаты измерений, произведенных по данной градуировке.

Формулы, используемые при расчетах и обработке результатов измерений

Коэффициент пропускания τ , %, исследуемого раствора определяется как отношение потоков или сигналов по формулам:

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} * 100\% = \frac{U - U_T}{U - U_T} * 100\%$$

Оптическая плотность A , безразмерная величина:

$$A = lg \frac{l}{\tau} = lg \frac{U_0 - U_T}{U - U_T}.$$

Концентрация (C):

$$C = K \cdot A + B$$

Расчет концентрации по квадратичной зависимости реализован в поставляемом с прибором программном обеспечении для персонального компьютера.

Стандартные образцы

Определение в виде свободного хлора. Проводя окисление в кислой среде, получают свободный хлор, который определяют затем калориметрически.

Реактивы.

- Серная кислота. 14н
- Периодат калия.
- Стандартный раствор хлорида. Растворяют 2,1 г хлорида калия и разбавляют раствор до 1 л. Перед проведением анализа разбавляют этот раствор в 1000 раз; получается раствор, в 1 мл которого содержится 1мкг хлорид – ионов.
- о-Толидин. Приготавливают суспензию 1 г реактива в 5 мл 2 н. соляной кислоты и прибавляют сначала 500 мл воды, потом 500 мл 2 н. соляной кислоты.

Прибор для отгонки. Прибором может служить, например колба ёмкостью 500 мл, соединённая с дефлегматорной колонкой высотой 10см. В верхнюю часть колонки вставляют тампон стеклянной ваты для удержания брызг жидкости, механически уносимой парами.

Ход определения. В перегонную колбу помещают 50 мл серной кислоты указанной выше концентрации и 2 г периодата калия. Отгоняют 10 мл жидкости 10 мл жидкости в приёмник, содержащий 1 мл раствора о-толидина и мл воды. (Трубка холодильника должна быть погружена в раствор, находящийся в приёмнике). Отгонка должна происходить в течение примерно 10 мин. Таким образом освобождаются от хлорид – ионов, которые могли быть в реактивах. Раствор в приёмнике становится жёлтым. Затем переливают в перегонную колбу 10 мл дистиллированной воды и повторяют 10 мл жидкости, налив свежий раствор о-толидина в приёмник. Получение бесцветного раствора в приёмнике показывает, что реактивы очищены таким способом от хлоридов и что хлоридов нет в дистиллированной воде, а также и то, что брызги жидкости из перегонной колбы не попадают в приёмник. Затем вводят в перегонную колбу

анализируемый раствор или твёрдое вещество, доливают дистиллированной водой не содержащей хлоридов, до того же объёма, и повторяют перегонку, поместив новую порцию раствора о-толидина в приёмник. Разбавив раствор в приёмнике до 25 мл, измеряют его оптическую плотность при $\lambda = 438$ нм.

Для проведения лабораторной работы по определению концентрации кальция в воде спектрофотометром необходимо приготовить:

- стандартный раствор с содержанием в 1мл 0,4 мкг хлорид – ионов;
- стандартный раствор с содержанием в 1мл 0,8 мкг хлорид – ионов;
- стандартный раствор с содержанием в 1мл 1,0 мкг хлорид – ионов;
- дистиллированная вода.

Обработка результатов измерений

- 1 С помощью ГОСТ 2874 -82 и СанПиН 42-128-4690-88 определить ПДК хлорид - ионов в исследуемой воде и сравнить с полученными результатами.
- 2 Построить градуировочный график.
- 3 Дать предложения по улучшению экологии в местах отбора и замера качества воды.

Отчет по работе

Отчет по работе должен включать следующие пункты:

- титульный лист.
- наименование и цель работы.
- схему опытной установки.
- таблицу наблюдений.
- обработку результатов опыта.
- выводы по результатам работы

Контрольные вопросы

- 1 Цель лабораторного исследования.
- 2 Контроль загрязнения водных объектов.
- 3 Нормирование качества воды в водоёмах.
- 4 Организация контроля качества воды.

Подписи исполнителей

Подписи руководителя

Основная литература

- 1 Смирнов Г.В. Смирнов Д.В. Физические методы исследования объектов окружающей среды. Учебное пособие. Томск 2007, с 167. Отпечатано в Томском университете систем управления и радиоэлектроники. Кол. в библиотеке 50 экз.