

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**О. В. Луганська**

## **ОСНОВИ ТЕХНІЧНОГО АНАЛІЗУ**

**Конспект лекцій для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності «Хімія» освітньо-професійної програми «Хімія»**

Затверджено  
вченою радою ЗНУ  
Протокол № 13  
від 28.06.2022

Запоріжжя  
2022

УДК: 543.2:001.8 (075.8)  
Л83

Луганська О. В. Основи технічного аналізу: конспект лекцій для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності «Хімія». Запоріжжя: ЗНУ, 2022. 71 с.

У виданні в конспективній формі подано теоретичні основи з курсу «Основи технічного аналізу» відповідно до робочої програми навчальної дисципліни. Увагу акцентовано на ключових поняттях, присвячених питанням технічного аналізу; розглянуті теоретичні основи та практичні аспекти даної дисципліни, визначення відповідності сировини, матеріалів та готової продукції встановленим нормам.

Теоретичний програмний матеріал дисципліни «Основи технічного аналізу» наочно проілюстровано достатньою кількістю прикладів, схем, таблиць, графіків і формул. Визначення основних термінів та понять навчальної дисципліни розкрито в глосарії. Для діагностики рівня засвоєння знань до кожної з семи лекційних тем запропоновано питання для самоконтролю й тести, для поглибленого вивчення програмного матеріалу наводиться рекомендована література.

Для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності «Хімія» освітньо-професійної програми «Хімія».

Рецензент *К.О. Домбровський*, к. б. н., доцент кафедри загальної та прикладної екології і зоології

Відповідальний за випуск *О.А. Бражко*, д. б. н., професор, завідувач кафедри хімії

## ЗМІСТ

<a href="#"><u>ВСТУП</u></a>	4
<a href="#"><u>Розділ 1. Хімічні (класичні методи) аналізу</u></a>	7
<a href="#"><u>Лекція 1. Вступ. Предмет та задачі технічного аналізу</u></a>	7
<a href="#"><u>Лекція 2. Методи кількісного технічного аналізу</u></a>	13
<a href="#"><u>Лекція 3. Титриметричні методи технічного аналізу</u></a>	19
<a href="#"><u>Лекція 4. Комплексонометричне титрування</u></a>	30
<a href="#"><u>Розділ 2. Інструментальні методи технічного аналізу.....</u></a>	37
<a href="#"><u>Лекція 5. Оптичні методи технічного аналізу</u></a>	37
<a href="#"><u>Лекція 6. Методи контролю екологічного стану довкілля</u></a>	47
<a href="#"><u>Лекція 7. Фізичні методи технічного аналізу</u></a>	56
<a href="#"><u>ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА</u></a>	66
<a href="#"><u>РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА</u></a>	67
<a href="#"><u>ГЛОСАРІЙ</u></a>	68

## ВСТУП

Навчальна дисципліна «Основи технічного аналізу» відноситься до вибіркових, до циклу дисциплін професійної підготовки.

Сучасне виробництво неможливо без проведення контролю якості сировини, напівфабрикатів і готових виробів. Якість продукції закладається при заготівлі сировини для виробництва продукції, тому необхідно забезпечити можливість вимірювання відповідних параметрів з встановленою точністю і використання отриманої інформації для управління технологічними процесами та забезпеченні якісного продукту.

Застосування технічного аналізу дозволяє комплексно вивчити структуру, склад і властивості сировини та продуктів його переробки для об'єктивної оцінки їх якості та безпеки. Безпека продукції та сировини є однією з вирішальних складових економічної безпеки кожної держави й визначається спроможністю країни ефективно контролювати виробництво.

Сучасні підприємства не можуть досягти високих техніко-економічних показників без організації технічного контролю виробництва на всіх його стадіях. Методи технічного аналізу дозволяють оцінювати якість товарної продукції, контролювати технологічний процес на усіх стадіях виробництва, а також перевіряти якість сировини і допоміжних матеріалів. Технічний аналіз дає можливість здійснювати більш раціональне використання матеріалів, покращити і вдосконалити технологічний процес виробництва.

Технічний аналіз – складний багатостадійний процес. При виконанні аналізу будь-якого об'єкта можна виділити наступні етапи: постановка задачі, вибір методу і схеми аналізу, відбір проби, підготовка проби до аналізу, вимірювання аналітичного сигналу, обробка результатів виміру. Цей поділ умовний, бо кожний етап може бути доволі складним і включати в себе багато окремих стадій.

Розуміння і знання основ будь-яких методів вимірювання основної аналітичної характеристики в усіх методах аналітичного контролю і стандартизації продукції промисловості є великою необхідністю для майбутнього спеціаліста різних галузей виробництва.

Високий рівень сучасних технологічних процесів потребує від спеціалістів глибокої теоретичної підготовки та навичок практичної роботи.

Одна з найважливіших задач підготовки майбутнього хіміка є навчання студентів теоретичним основ аналітичної хімії та різноманітним методам хімічного аналізу.

**Метою** викладання навчальної дисципліни «Основи технічного аналізу» є формування у майбутніх фахівців хіміків фундаментальних знань з аналітичної хімії та практичних навичок для оцінки якості сировини на промисловому виробництві, контролю продукції та кінцевого продукту згідно схем аналітичного контролю підприємств з різноманітними технологіями та їх екологічного стану.

## **Основними завданнями** викладання курсу «**Основи технічного аналізу**»

є:

– усвідомлення важливості опанування логікою проведення контролю та оцінці результатів для економічного ведення технологічних процесів.

– охарактеризувати теоретичні основи та принципи застосування сучасних засобів та методів технічного аналізу виробництва;

– навчити застосовувати знання та сформовані навички для вирішення проблем у своїй подальшій професійній діяльності.

Згідно з вимогами освітньо-професійної програми студенти повинні досягти таких результатів навчання (компетентностей):

- здатність розв'язувати складні спеціалізовані задачі та практичні проблеми хімії або у процесі навчання, що передбачає застосування певних теорій та методів природничих наук;

- здатність до абстрактного мислення, аналізу та синтезу;

- здатність вчитися і оволодівати сучасними знаннями;

- здатність працювати у команді;

- здатність до адаптації та дії в новій ситуації;

- навички використання інформаційних і комунікаційних технологій;

- здатність спілкуватися з представниками інших професійних груп різного рівня (з експертами з інших галузей знань/видів економічної діяльності);

- прагнення до збереження навколишнього середовища;

- здатність до пошуку, оброблення та аналізу інформації з різних джерел;

- здатність бути критичним і самокритичним;

- здатність зберігати та примножувати моральні, культурні, наукові цінності і досягнення суспільства на основі розуміння історії та закономірностей розвитку предметної області, її місця у загальній системі знань про природу і суспільство та у розвитку суспільства, техніки і технологій, використовувати різні види та форми рухової активності для активного відпочинку та ведення здорового способу життя;

- відкритість до застосування хімічних знань та вмій в широкому діапазоні майбутніх місць роботи та в повсякденному житті;

- здатність здійснювати математичні розрахунки, оцінку та аналіз помилок, правильно використовувати одиниці та способи представлення даних;

- навички до представлення комплексних даних усно та письмово;

- дотримання етичних принципів у професійній діяльності та з погляду розуміння можливого впливу досягнень з хімії на усі сфери життя;

- здатність застосовувати знання і розуміння математики та природничих наук для вирішення якісних та кількісних проблем в хімії;

- здатність розпізнавати і аналізувати проблеми, застосовувати обґрунтовані (чи доцільні) методи вирішення проблем, приймати обґрунтовані рішення в області хімії;

- здатність оцінювати та забезпечувати якість виконуваних робіт виходячи із вимог хімічної метрології та професійних стандартів в галузі хімії;
- здатність здійснювати сучасні методи аналізу даних;
- здатність оцінювати ризики;
- здатність здійснювати типові хімічні лабораторні дослідження;
- здатність здійснювати кількісні вимірювання фізико-хімічних величин, описувати, аналізувати і критично оцінювати експериментальні дані;
- здатність використовувати стандартне хімічне обладнання;
- здатність до опанування нових областей хімії шляхом самостійного навчання;
- здатність формулювати етичні та соціальні проблеми, які стоять перед хімією, та здатність застосовувати етичні стандарти досліджень і професійної діяльності в галузі хімії (наукова доброчесність);
- розуміння ключових хімічних понять, основних фактів, концепцій, принципів і теорій, що стосуються природничих наук та наук про життя і землю, для забезпечення можливості в подальшому глибоко розуміти спеціалізовані області хімії;
- вміння застосовувати знання і розуміння для вирішення якісних та кількісних проблем відомої природи;
- навички в практичному застосуванні теоретичних відомостей.

Курс «Основи технічного аналізу» є необхідною складовою для вивчення засобів контролю виробництва і якості продукції в різних галузях народного господарства – хімічної, металургійної, гірничодобувної, нафтодобувної промисловості та інших видів індустрії. Від рівня хімічного контролю, оснащення лабораторій приладами, методами та реагентами залежить розвиток багатьох підприємств і науки.

Він складається з двох навчальних розділів «Хімічні (класичні методи) аналізу» та «Інструментальні методи технічного аналізу».

Навчально-методичне видання є необхідним для засвоєння й закріплення теоретичних знань та опанування необхідними навичками і вміннями, які допоможуть майбутнім фахівцям у професійній діяльності.

Конспект лекцій може бути використаний для самостійної підготовки студентів здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності «Хімія».

## Розділ 1. Хімічні (класичні методи) аналізу

### Лекція 1. Вступ. Предмет та задачі технічного аналізу

**Мета:** розглянути структуру та значення технічного аналізу, його зв'язок з практикою а також тенденції розвитку технічного аналізу і основні аналітичні проблеми.

#### План

1. Структура, місце та значення технічного аналізу, зв'язок з практикою.
2. Сучасний стан та тенденції розвитку технічного аналізу: впровадження інструментального аналізу, автоматизація, математизація, збільшення в контролі фізичних методів.
3. Основні аналітичні проблеми: розробка еталонів, перевірка мір та засобів вимірів, розробка еталонів на основі фізичних констант, підвищення точності методів та вибірковості.

**Основні терміни та поняття:** технічний аналіз, маркувальний аналіз, швидкісний метод, арбітражний аналіз, автоматизація, еталон, перевірка засобів вимірювальної техніки.

**1. Структура, місце та значення технічного аналізу, зв'язок з практикою.** *Технічний аналіз* – розділ аналітичної хімії в якому вивчають методи визначення складу та властивостей сировини, допоміжних матеріалів та кінцевої продукції різних виробництв.

На всіх стадіях будь-якого виробництва здійснюється технічний контроль тобто проводяться роботи по контролю якості продукції в ході технологічного процесу з метою запобігання браку і забезпечення випуску продукції, яка відповідає ТУ і ГОСТ.

В залежності від об'єкта аналітичного контролю та його цілі розрізняють наступні види аналізів, за допомогою яких роблять оцінку хімічного складу:

- маркувальні;
- швидкісні;
- арбітражні.

*Маркувальні* аналізи проводять для контролю хімічного складу і властивостей сировини і матеріалів, що надходять на підприємство. За результатами маркувальних аналізів визначають якість напівпродуктів і готової продукції, її відповідність встановленим нормам.

*Швидкісні (експресні)* методи застосовують при поточному контролі проміжних і готових продуктів, з їх допомогою встановлюють правильність технологічного режиму.

*Арбітражні* аналізи проводять у разі необхідності отримання особливо точних відомостей про хімічний склад, при розбіжностях між

заводом-постачальником і підприємством-споживачем, наприклад з приводу хімічного складу сировини.

**2. Сучасний стан та тенденції розвитку технічного аналізу: впровадження інструментального аналізу, автоматизація, математизація, збільшення в контролі фізичних методів.** У технічному аналізі використовують методи:

- хімічні (склад речовини визначають за допомогою хімічної реакції);
- фізичні (за допомогою приладів вимірюють фізичні властивості хімічних речовин і визначають їх склад);
- фізико-хімічні (базуються на вимірюванні таких фізичних властивостей, які змінюються при перебігу реакції).

Досить часто хімічні методи замінюють фізичними. Це пояснюється швидкістю виконання і високою чутливістю фізичних методів. Також ці методи дозволяють здійснювати безперервний та автоматичний контроль виробництва.

Для одержання повної характеристики речовини необхідно поєднувати хімічні, фізичні і фізико-хімічні методи.

Аналітичний контроль, що здійснюється цими методами повинен характеризуватися низькою тривалістю аналізу, невеликими витратами робочої сили і економією потужності, високою вибірковістю, точністю і чутливістю визначення. Це досягається шляхом впровадження технічних засобів аналітичного контролю: механізації, інструментальних методів аналізу та автоматизації.

Автоматизація аналізу головним чином потрібна для масового аналізу однотипних зразків і навпаки, незручна для аналізу невеликого числа різноманітних проб.

Комп'ютери застосовуються в якості основної частини приладів і вимірювальних пристроїв, а також для вирішення багатьох теоретичних і практичних завдань.

**3. Основні аналітичні проблеми: розробка еталонів, перевірка мір та засобів вимірів, розробка еталонів на основі фізичних констант, підвищення точності методів та вибіркової.** *Еталон одиниці величини* – засіб вимірювань, призначений для відтворення і зберігання одиниці величини (або кратних або часткових значень одиниці величини).

Еталон повинен володіти такими обов'язковими властивостями, як *незмінність, відтворюваність і порівнюваність.*

*Незмінність* обумовлюється здатністю еталона утримувати незмінним розмір відтворюваної їм одиниці протягом тривалого інтервалу часу. При цьому всі зміни, що залежать від зовнішніх умов, повинні бути строго визначеними функціями величин, доступних того виміру.

*Відтворюваність* – це можливість відтворення одиниці фізичної величини на основі її теоретичного визначення з найменшою похибкою для існуючого рівня розвитку вимірювальної техніки. Це досягається шляхом постійного дослідження еталона з метою визначення систематичних похибок і їх виключення шляхом внесення відповідних поправок.



*Порівнюваність* дає можливість забезпечення зв'язності з еталоном інших засобів вимірювань, нижчих за порівнювальною схемою, в першу чергу вторинних еталонів, з найвищою точністю для існуючого рівня розвитку техніки вимірювання.

Основне призначення еталонів – бути матеріальною базою для відтворення і збереження одиниць фізичних величин (фізичних констант). Види еталонів наведені на рис. 1.1.

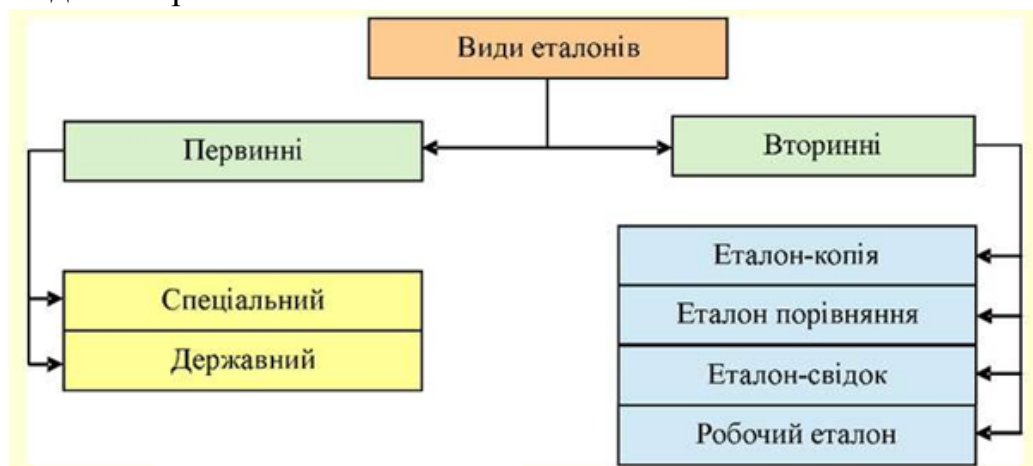


Рис. 1.1. Види еталонів

Конструкція еталона, його фізичні властивості і спосіб відтворення визначаються природою фізичної величини (одиниця якій відтворюється) та рівнем розвитку вимірювальної техніки у цій галузі вимірювань.

*Повірка засобів вимірювальної техніки* – сукупність операцій, що включає перевірку, маркування та/або видачу документа про повірку засобу вимірювальної техніки, які встановлюють і підтверджують, що зазначений засіб відповідає встановленим вимогам.

Залежно від часу проведення розрізняють повірку:

- первинну;
- періодичну;
- позачергову;
- інспекційну.

Залежно від широти охоплення повірка засобів вимірювальної техніки буває:

- комплектна;
- по елементна;
- вибіркова;
- експертна.

*Методи підвищення точності вимірювань:*

- аналіз похибок засобів вимірювання (розрахунок похибок);
- метод стабілізації параметрів статичних характеристик зводиться до підвищення стабільності параметрів статичних характеристик засобів вимірювання або ж до зведення до мінімуму часткових похибок;

- метод структурної надмірності полягає у введенні в процес вимірювань структурної або ж тимчасової надмірності, це дає можливість одержати додаткову інформацію про вимірювану величину та про перешкоди, що виникають у процесі вимірювань;

- метод зменшення випадкової складової похибки ґрунтується на математичному опрацюванні результатів багаторазових та багатоканальних вимірювань величин;

- метод зменшення систематичної складової похибки ґрунтується на паралельних вимірюваннях величини  $x$  за допомогою зразкових засобів вимірювання або мір.

### Питання для самоконтролю

1. Для чого застосовують технічний аналіз?
2. Які існують види технічного аналізу?
3. Яка суть арбітражного аналізу?
4. Які методи переважно використовують в технічному аналізі?
5. В чому полягає автоматизація аналізу?
6. Що таке еталон?
7. Якими властивостями повинен володіти еталон?
8. Що таке відтворюваність еталону?
9. Які ви знаєте види еталонів?
10. В чому полягає метод зменшення випадкової складової похибки?

### Тести

1. У технічному аналізі не використовують метод:  
А) хімічний;  
Б) фізичний;  
В) біологічний;  
Г) фізико-хімічний.
2. До технічного аналізу не відносять:  
А) маркувальний аналіз;  
Б) швидкісний аналіз;  
В) арбітражний аналіз;  
Г) підсумковий аналіз.
3. Суть маркувального аналізу полягає:  
А) у проведенні аналізу для контролю хімічного складу і властивостей сировини і матеріалів;  
Б) у проведенні швидкісного аналізу при поточному контролі проміжних і готових продуктів;  
В) у проведенні аналізу у разі необхідності отримання особливо точних відомостей про хімічний склад;  
Г) жодна з відповідей.
4. Аналітичний контроль повинен характеризуватися:

А) високою тривалістю аналізу, невеликими витратами робочої сили і економією потужності, високою вибірковістю, точністю і чутливістю визначення;

Б) низькою тривалістю аналізу, невеликими витратами робочої сили і економією потужності, високою вибірковістю, точністю і чутливістю визначення;

В) низькою тривалістю аналізу, невеликими витратами робочої сили, високою вибірковістю, точністю і чутливістю визначення;

Г) високою тривалістю аналізу, достатніми витратами робочої сили і потужності, високою вибірковістю, точністю і чутливістю визначення.

5. Еталон не володіє властивістю:

А) незмінність;

Б) відтворюваність;

В) порівнюваність;

Г) точність.

6. Первинні еталони поділяються на:

А) спеціальний, державний;

Б) загальний, спеціальний, державний;

В) порівняльний, загальний, державний;

Г) спеціальний, загальний, порівняльний.

7. Відтворюваність еталону:

А) обумовлюється здатністю еталона утримувати незмінним розмір відтворюваної їм одиниці протягом тривалого інтервалу часу;

Б) дає можливість забезпечення звірення з еталоном інших засобів вимірювань, нижчих за порівнювальною схемою;

В) дає можливість відтворення одиниці фізичної величини на основі її теоретичного визначення з найменшою похибкою для існуючого рівня розвитку вимірювальної техніки;

Г) жодна з відповідей.

8. Залежно від часу проведення розрізняють повірку:

А) первинну, періодичну, позачергову, інспекційну;

Б) первинну, періодичну, позачергову, експертну;

В) періодичну, позачергову, комплектну, інспекційну;

Г) експертну, комплектну, інспекційну, періодичну.

9. Повірка засобів вимірювальної техніки – це:

А) операція, що включає перевірку, маркування та/або видачу документа про повірку засобу вимірювальної техніки, яка встановлює і підтверджує, що зазначений засіб відповідає встановленим вимогам;

Б) сукупність операцій, що включає перевірку, маркування та/або видачу документа про повірку засобу вимірювальної техніки, які встановлюють і підтверджують, що зазначений засіб відповідає встановленим вимогам;

В) операцій, що включає перевірку та видачу документа про повірку засобу вимірювальної техніки, яка встановлює і підтверджує, що зазначений засіб відповідає встановленим вимогам;

Г) сукупність операцій, що включає перевірку та видачу документа про повірку засобу вимірювальної техніки, які встановлюють і підтверджують, що зазначений засіб відповідає встановленим вимогам.

10. До методів підвищення точності вимірювань не належить:

- А) метод стабілізації параметрів статичних характеристик;
- Б) метод зменшення структурної надмірності;
- В) метод аналізу похибок засобів вимірювання;
- Г) метод зменшення випадкової складової похибки.

## Лекція 2. Методи кількісного технічного аналізу

**Мета:** вивчити основні принципи гравіметричного аналізу та його види, ознайомитись із загальною схемою визначення Силіцію, Нікелю у сталях, лігатурах та сплавах на основі алюмінію і титану, вивчити існуючі види осадів та зміну його складу після прожарювання, ознайомитись зі систематичною похибкою.

### План

1. Гравіметричний аналіз.
2. Пряме і непряме визначення.
3. Загальна схема визначення Силіцію та Нікелю у сталях, лігатурах, сплавах на основі Алюмінію, Титану.
4. Вимоги до гравіметричної форми осаду.
5. Як змінюється склад осаду при прожарюванні.
6. Систематична похибка.

**Основні терміни і поняття:** гравіметричний аналіз, метод осадження, метод відгонки, метод виділення, осаджувана форма, гравіметрична форма осаду, пряме і непряме визначення, систематична похибка.

**1. Гравіметричний аналіз.** *Гравіметричний аналіз* – це метод кількісного хімічного аналізу. В його основі лежить точне вимірювання маси речовини, що визначається або її складових частин, які отримано після аналітичної реакції і виділення їх в хімічно чистому стані або у вигляді відповідних сполук.

Гравіметричний аналіз є найбільш точним видом хімічного аналізу, але разом з тим і найбільш трудомістким. Метод застосовується для отримання точних результатів, наприклад, при аналізі еталонів для градуювання і контролю фізико-хімічних методів, при визначенні складу синтезованих сполук, тощо.

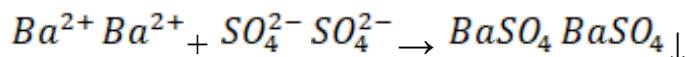
Гравіметричні визначення можна розділити на три групи: *методи осадження, відгонки і виділення.*

*Методи осадження.*

У методах осадження визначуваний компонент кількісно осаджують хімічними способами у вигляді малорозчинної хімічної сполуки строго визначеного складу. Осад промивають, висушують (або прожарюють) і зважують на аналітичних вагах. В аналізі розрізняють осаджувану форму, тобто форму у вигляді якої осаджують визначувану речовину, і вагову (гравіметричну) форму, тобто форму, у вигляді якої визначувану речовину зважують.

Вагова (або гравіметрична) форма може мати ту ж формулу, що і осаджувана форма. Наприклад, при визначенні сульфат-іонів гравіметричним

методом шляхом осадження їх іонами барію формула осаджуваної форми (тобто осаду) і формула вагової форми при дотриманні всіх необхідних умов аналізу одна і та ж:



*Метод виділення.*

У методі виділення визначуваний компонент кількісно виділяють у вільному стані з аналізованої суміші і зважують на аналітичних вагах. Так, наприклад, кількісно визначають золото і мідь в сплаві.

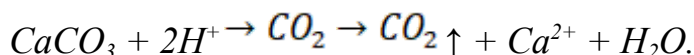
*Методи відгонки.*

У методах відгонки визначуваний компонент кількісно відганяють у вигляді легкої сполуки. Визначувану частину відганяють шляхом нагрівання аналізованої речовини або дією відповідних реагентів, яка супроводжується виділенням легких продуктів. Існують два методи відгонки: прямий і непрямий.

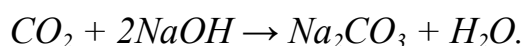
**2. Пряме і непряме визначення.** *Пряме визначення* передбачає, що з аналізованої суміші видаляється визначуваний компонент, який потім зважують у вигляді окремої сполуки.

Леткий компонент, який визначається поглинають специфічним поглиначем і за збільшенням маси останнього розраховують масу визначуваного компонента.

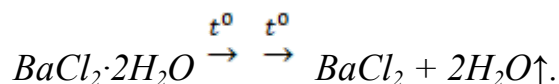
Прикладом прямого гравіметричного визначення легкої речовини є визначення  $CO_2$  в карбонатних породах, яке базується на розкладанні карбонатів кислотами:



Зразок карбонату розкладають в спеціальних приладах, які дозволяють вловити  $CO_2$ , що виділяється. Вміст  $CO_2$  розраховують за збільшенням маси трубки з натронним вапном (суміш  $CaO$  та  $NaOH$ ), яка застосовується для поглинання  $CO_2$ :



*Непряме визначення.* Даний метод передбачає визначення маси залишку речовини після повного видалення визначуваної речовини. За різницею маси до та після видалення розраховують кількість речовини, що визначається. Непряме визначення застосовують при дослідженні вологості матеріалів, вмісту кристалізаційної води в кристалогідратах, втрати маси при прожарюванні, тощо. Наприклад:



**3. Загальна схема визначення Силіцію та Нікелю у сталях, лігатурах, сплавах на основі Алюмінію, Титану.** *Метод визначення Силіцію* засновано на виділенні його у вигляді полімеризованої силікатної кислоти з кислого розчину, її дегідратації та зважуванні отриманого  $SiO_2$

Наважку сталі розчиняють у сульфатній та нітратній кислоті, та випаровують. Отриманий осад висушують, промивають і переміщують платиновий тигель для прожарювання, після чого зважують.

Метод визначення Нікелю у сталях заснований на утворенні комплексної сполуки Нікелю з диметилгліоксимом (рис. 2.1).

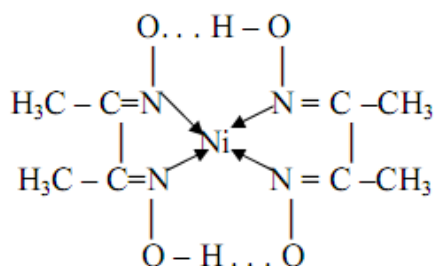


Рис. 2.1. Формула комплексної сполуки Нікелю з диметилгліоксимом

Нікель із наважки сталі осаджують спиртовим розчином диметилгліоксиму (реактив Чугаєва) у слаболужному середовищі. Отриманий осад висушують та зважують.

**4. Вимоги до гравіметричної форми осаду.** Гравіметрична форма осаду повинна задовольняти ряд вимог.

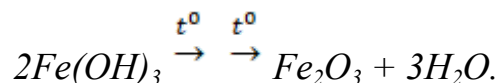
1. Гравіметрична форма осаду має точно відповідати хімічній формулі.

Наприклад, хімічна формула осаджуваної форми  $Fe(OH)_3 Fe(OH)_3$  (або  $Fe_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ) не є точною, тому що невідомий вміст води. Вагова ж форма  $Fe_2O_3 Fe_2O_3$  має точний хімічний склад.

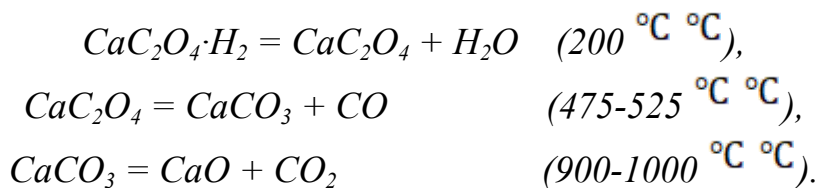
2. Вагова форма повинна мати достатньо високу хімічну стійкість. Вона не повинна легко окислюватись на повітрі, поглинати воду, тощо.

3. Вміст визначуваного компонента у гравіметричній формі осаду повинен бути якомога меншим, оскільки похибки при визначенні (похибка зважування, втрата при розчиненні, або неповне перенесення осаду на фільтр) при цьому будуть мати менший вплив на кінцеві результати аналізу.

**5. Як змінюється склад осаду при прожарюванні.** Залежно від фізико-хімічних властивостей осаду при прожарюванні він може залишитися незмінним або зазнати хімічних перетворень. Незмінним при прожарюванні залишається, наприклад, барій сульфат. Осад ферум(III) гідроксиду перетворюється на оксид:



Більших перетворень при прожарюванні зазнає осад кальцій оксалату:



В залежності від температури прожарювання можна отримати  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  або їх суміш. Якщо в результаті аналізу виходить суміш  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{CaO}$  з невідомим співвідношенням компонентів, розрахунок результатів аналізу за масою осаду неможливий.

**6. Систематична похибка.** *Систематична похибка* – це складова загальної помилки вимірювань, що може залишатись постійною, чи закономірно змінюватись під час повторних вимірювань.

Систематичні похибки розділяють на три види:

- причини похибки відомі, їх можна врахувати;
- причини невідомі, але помилку можна врахувати під час аналізу;
- причина, природа і величина похибки невідомі.

Перший тип похибок включає індикаторні похибки, або ті, що виникають у ході роботи на вагах за рахунок різниці в питомій вазі гир та зваженої речовини. Дані похибки можливо розрахувати.

Другий тип систематичних похибок включає: *методичні, інструментальні, суб'єктивні.*

*Методичні* похибки виникають при недосконалому методі вимірювань, використанні спрощувань у розрахунках та виведенні формул, вплив вимірювального прибору на об'єкт дослідження.

*Інструментальні* похибки залежать від похибок пристроїв для вимірювання (неточність градування, недоліки у конструкції приладу, зміна характеристик прибору у процесі експлуатації, тощо). Інструментальні похибки частково мають випадковий, частково – систематичний характер.

*Суб'єктивні* похибки викликані неправильним зчитуванням показників приладу, тобто залежать від людини, що виконує аналіз. Використання автоматичних методів вимірювання дозволяє уникнути таких похибок.

Для перевірки наявності систематичної похибки застосовують ряд способів, а саме: паралельний аналіз з відомим вмістом, застосування альтернативної методики, варіювання величиною наважки.

Аналітичне визначення відносно іншого об'єкта, дозволяє виключити систематичну похибку. Іноді її можна перевести у випадкову (рендомізація). Якщо розглядати систематичну похибку серії приладів (наприклад, бюреток), її можна вважати випадковою.

### Питання для самоконтролю

1. В чому полягає суть гравіметричного аналізу?
2. Які існують методи гравіметричного аналізу?
3. Які переваги гравіметричного аналізу?
4. Які основні характеристики методу відгонки?
5. Що таке пряме та непряме визначення?
6. Що спільного у схемах визначення Нікелю та Силіцію у сплавах?
7. Який реактив використовується для осадження Нікелю?
8. Чим відрізняється осаджувальна форма від гравіметричної?



9. Які вимоги висуваються до гравіметричної форми осаду?

10. Чим зумовлені зміни осаду після прожарювання?

### Тести

1. Гравіметричний метод аналізу заснований на:

А) точному вимірюванні об'ємів розчинів відомої і невідомої концентрації;

Б) точному вимірюванні маси компонента, що визначається;

В) точному вимірюванні об'єму розчину, який витрачено на реакцію з аналізованим об'єктом;

Г) точному вимірюванні маси аналізованого об'єкта.

2. Методи гравіметрії поділяються на:

А) методи осадження, виділення і відгонки;

Б) методи зважування і фільтрації;

В) методи сушіння і прожарювання;

Г) методи осадження та промивання.

3. Метод визначення Силіцію у сталях заснований на:

А) виділенні Силіцію у вигляді забарвленої у синій колір комплексної сполуки;

Б) осадженні іонів Силіцію розчином барій хлориду після попереднього сплаву навішування концентрату з сумішшю натрій карбонату і натрій перекису, або кислотного розкладання аналізованої проби;

В) утворенні комплексної сполуки з діетилдитіокарбаматом натрію в аміачному середовищі;

Г) виділенні силіцію у вигляді полімеризованої кремнієвої кислоти з кислого розчину, її дегідратації, прожарюванні до діоксиду силіцію та видаленні у вигляді силіцій фториду.

4. Вагової форма повинна:

А) відповідати осаджувальній формі і бути хімічно стійкою;

Б) точно відповідати хімічній формулі і бути стійкою;

В) точно відповідати масі аналізованого зразка;

Г) точно відповідати масі аналізованого компонента.

5. За допомогою гравіметричного аналізу визначення проводять з точністю до:

А) 0,001 – 0,0001 %;

Б) 0,01 – 0,005 %;

В) 0,1 – 0,01 %;

Г) 0,01 – 0,001 %.

6. Серед переваг гравіметричного аналізу слід відзначити:

А) високу точність аналізу;

Б) високу чутливість і довготривалість аналізу;

В) високу селективність і довготривалість аналізу;

Г) невисоку чутливість і експресність аналізу.

7. Систематична похибка – це:

А) складова загальної помилки вимірювань, що може залишатись постійною, чи закономірно змінюватись під час повторних вимірювань;

Б) різниця між істинним і отриманим результатом;

В) різниця між двома результатами досліду;

Г) добуток отриманого результату на істинний.

8. Метод визначення Нікелю у сталях заснований на:

А) утворенні комплексної сполуки рожевого кольору з ксиленовим помаранчевим;

°C °C

Б) зпалюванні наважки сталі при температурі 1300-1400 °C ;

В) осадженні спиртовим розчином диметилгліоксиму у слаболужному середовищі;

Г) утворенні забарвленої комплексної сполуки з алюміноном або з хромазуолом.

9. Осаджувач повинен:

А) бути специфічним і повністю осаджувати компонент, що визначається;

Б) видаляти з розчину заважаючі домішки;

В) додаватися в надлишку для більш повного осадження аналізованого зразка;

Г) бути селективним і чутливим.

10. Метод виділення полягає у тому, що:

А) визначуваний комплект кількісно осаджують хімічними способами у вигляді малорозчинної хімічної сполуки строго визначеного складу;

Б) визначуваний компонент кількісно відганяють у вигляді легкої сполуки;

В) визначають масу залишку речовини після повного видалення визначуваної речовини;

Г) визначуваний компонент кількісно виділяють у вільному стані з аналізованої суміші і зважують на аналітичних вагах.

### Лекція 3. Титриметричні методи технічного аналізу

**Мета:** ознайомитись з кислотно-основним титруванням, вибором індикатора для титрування, впливом рН на результати титрування, методиками оцінки концентраційної залежності, випадкової залежності результатів вимірів, розглянути нормативну документацію, яка регламентує методи визначення похибок при проведенні хімічного аналізу, розглянути проведення визначення похибок методик аналізу по одній серії експериментальних вимірів, порівнянню результатів вимірів з методом потенціометричного титрування, усвідомити поняття значуща та незначуща відмінність.

#### План

1. Кислотно-основне титрування.
2. Вибір індикатора для титрування, вплив рН на результати аналізу.
3. Визначення Бору та Нітрогену в сталях, чистих металах та сплавах.
4. Проведення визначення похибок методик аналізу за однією серією експериментальних вимірів.
5. Методики оцінки концентраційної залежності, випадкової залежності результатів вимірів.
6. Порівняння результатів вимірів з методом потенціометричного титрування.
7. Значуща та незначуща відмінність.
8. Нормативна документація, яка регламентує методи визначення похибок при проведенні хімічного аналізу.

**Основні терміни та поняття:** Значуща та незначуща відмінність, титрант титриметричній аналіз, нейтралізація, індикаторний електрод, електропровідність, кінцева точка титрування, нормативна документація.

**1. Кислотно-основне титрування.** *Титриметричний аналіз* – сукупність методів кількісного аналізу в аналітичній хімії, в основі якого вимірювання об'єму розчину реактиву відомої концентрації, що витрачається на реакцію з розчином речовини, концентрація якої визначається.

В титриметричному аналізі використовуються реакції нейтралізації, окиснення-відновлення, осадження, комплексоутворення. Методи титриметричного аналізу класифікують за типом реакцій, які протікають між компонентом, який визначається і титрантом:

- кислотно-основне титрування засноване на застосуванні реакцій нейтралізації;
- окисно-відновне титрування (редокс титрування) – на застосуванні реакцій окиснення-відновлення;
- осаджувальне титрування – на застосуванні реакцій осадження;

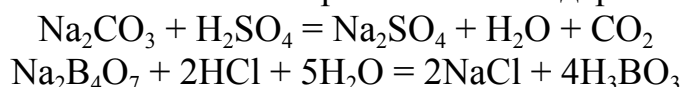
- методи комплексонометричного титрування – на використанні реакцій комплексоутворення;
- потенціометричне титрування – титрування, що включає вимірювання, записування та обчислення перших похідних потенціалу індикаторного електрода відносно об'єму чи іншої кількісної характеристики реагенту.

Титриметричний аналіз здійснюється шляхом титрування, кінцеву точку якого знаходять за допомогою хімічних індикаторів або за різкою зміною фізичних характеристик досліджуваного розчину (електропровідності, оптичної густини тощо).

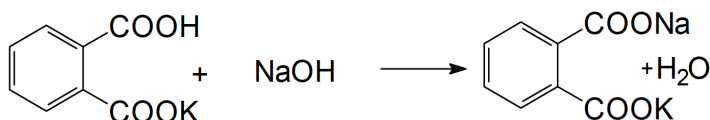
Кисотно-основне титрування базується на реакціях переносу протону. Найчастіше в основі методу – взаємодія кислот з основами, тому раніше цей метод називався нейтралізацією. Цей термін невдалий, так як після закінчення реакції розчин не завжди є нейтральним. В залежності від того, які розчини використовують у якості титранту в кисотно – основному методі виділяють 2 великі групи:

- а) алкаліметрія (титрування основами);
- б) ацидиметрія (титрування кислотами).

В якості робочих розчинів у алкаліметрії використовують сильні основи – NaOH і KOH, а у ацидиметрії – розчини сильних кислот HCl і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Розчини їх стійкі і можуть зберігатися без зміни концентрації довгий час. Точну концентрацію кислот встановлюють за первинними стандартами:



У даному випадку молярна маса еквівалента дорівнює  $1/2 M = 190.71$  г/моль. Розчини лугів стандартизують за калій гідрогенфталатом та розчином оксалатної кислоти:



Методи кисотно-основного титрування характеризуються високою точністю: похибка – 0.1-0.2 %, границя визначення 0.1 %. Область практичного використання дуже широка: прямим титруванням визначають концентрацію кислот та основ, солей, непрямим методом – вміст  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , а також деякі органічні сполуки (карбонові кислоти, аміни). Також дуже важливим є визначення  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{NaHCO}_3$  у суміші, твердості води,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**2. Вибір індикатора для титрування, вплив рН на результати титрування.** Важливою характеристикою титриметричних методів аналізу є криві титрування. *Крива титрування* – це графічна залежність концентрації учасника реакції або якоїсь властивості розчину від об'єму розчину титранта. Для випадку кисотно-основного титрування це залежність  $\text{pH} = f(V)$  титранта.

Такі криві дають змогу простежити за зміною рН у процесі титрування і правильно підібрати індикатор.

Найчастіше в якості індикатора використовують органічні речовини кислотного або основного характеру, що змінюють своє забарвлення в залежності від рН розчину.

Індикатори з одною забарвленою формою – однокольорові (фенолфталеїн, тимолфталеїн), з двома забарвленими формами – двокольорові (метилоранж, метиловий червоний), змішані індикатори – лакмус.

У межах інтервалу переходу можна знайти значення рН, при якому спостерігається різка зміна забарвлення індикатора. Це значення рН називається *показником титрування індикатора* рТ.

Титрування вважають правильним, якщо рТ індикатора максимально наближене до значення рК. Показник титрування індикатора не є постійною величиною, залежить від концентрації, іонної сили розчину, кислотності середовища. Так наприклад рТ фенолфталеїну при великій концентрації  $\approx 8$ , а при малій  $\approx 9$ .

Теоретичні криві використовуються для підбору індикатора, за допомогою них можна зафіксувати кінець реакції. Чим ближче інтервал переходу забарвлення індикатора до рН в точці еквівалентності, тим точнішим буде титрування. Проте є ще ряд факторів, які необхідно враховувати при підборі індикатора. В загальному випадку:

- рТ індикатора близьке до рН;
- величина інтервалу рН переходу забарвлення індикатора повинна повністю входити в межі стрибка титрування;
- при титруванні слабких кислот не можна підбирати індикатор з  $pT < 7$ , слабких основ – з  $pT > 7$ ;
- при титруванні сильних кислот та основ можна підбирати будь-який індикатор;
- при декількох титруваннях потрібно брати одну і ту ж кількість індикатора.

**3. Визначення Бору та Нітрогену в сталях , чистих металах та сплавах.** Метод визначення Бору ґрунтується на виділенні Бору від Феруму, Нікелю, Хрому, Молібдену та інших елементів лугом і барій хлоридом з подальшим визначенням Бору у фільтраті методом потенціометричного титрування. Перед титруванням рН розчину встановлюють рівним 6,9, додають манітол ( $C_6H_8(OH)_6$ ) або інвертний цукор і титрують комплексну кислоту, що утворилася розчином натрій гідроксиду до початкового значення рН, рівного 6,9.

Масову частку бору обчислюють за рівнянням(3.1):

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot c}{m} \cdot 100 \quad X = \frac{(V - V_1) \cdot c}{m} \cdot 100$$

(3.1)

де:  $V$  – об'єм розчину натрій гідроксиду, витрачений на титрування,  $\text{см}^3$ ;

$V_1 V_1$  – об'єм розчину натрій гідроксиду, витрачений на титрування контрольного розчину,  $\text{см}^3$ ;

$C$  – масова концентрація розчину натрій гідроксиду,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;

$m$  – маса сталі, яка відповідає аліквотній частини розчину,  $\text{г}$ .

Метод визначення Нітрогену заснован на розчиненні сталі у кислотах, що не окисляють, і розкладанні амонійних солей, що утворюються, натрій гідроксидом.

Поглинання аміаку, що виділяється, при проведенні аналізу на установці з повітряною аспірацією проводять розчином сульфатної кислоти з молярною концентрацією еквівалента  $0,01$  моль/ $\text{дм}^3$ , визначення аміаку – зворотним титруванням надлишку сульфатної кислоти розчином натрій гідроксиду з молярною концентрацією еквівалента  $0,01$  моль/ $\text{дм}^3$ . Поглинання аміаку, при повітряній аспірації проводять також розчином індикатора Ташіро і титруванням його кислотою.

**4. Проведення визначення похибок аналізу по одній серії експериментальних вимірів.** При проведенні хімічного аналізу, не обмежуються одиничним визначенням, а виконують як правило декілька паралельних визначень для одного й того ж зразка за однакових умов. Середній результат паралельних визначень називається результатом аналізу і позначається  $x$  або  $s$ . Відхилення результату аналітичного визначення від істинного значення ( $\mu$ ) величини називається *похибкою визначення*. За характером та походженням похибки поділяють на *промахи*, *випадкові похибки*, *систематичні похибки*.

*Промахи* – це грубі похибки, які значно змінюють результат аналізу. Причиною промахів є порушення методики аналізу, некомпетентність аналітика та недбалість у роботі. Промахи практично не можливо виправити.

*Випадкові похибки* – невизначені за знаком і величиною і практично не передбачені. Ці похибки можуть бути компенсовані додатковим числом паралельних визначень. Випадкові похибки впливають на відтворюваність аналітичного визначення. Відтворюваність характеризує ступінь наближення результатів одиничних визначень або ж відхилення окремих результатів відносно середнього арифметичного. Відтворюваність встановлюють за допомогою статистичної обробки результатів визначень.

*Систематичні похибки* – постійні за знаком і приблизно однакові за величиною. Ці похибки можуть бути передбачені і попереджені за допомогою порівняння результатів аналізу кількома різними методами, використання стандартних зразків (еталонів).

Для встановлення похибки визначення (вимірювання) розраховують абсолютну і відносну похибку визначення (вимірювання). Абсолютною похибкою визначення називають відхилення результату аналітичного

визначення від істинного значення вимірюваної величини і розраховують за рівнянням (3.2):

$$\Delta X_i = X_i - \mu \text{ або } \Delta x = x - \mu \quad (3.2)$$

Абсолютна похибка має знак і одиниці вимірювання величини  $x$ .

Відносною похибкою визначення називають відношення абсолютної похибки до істинного значення вимірюваної величини, розраховується за рівнянням (3.3):

$$\delta x = \frac{\Delta x}{x} \cdot 100\% \quad (3.3)$$

Відносна похибка не має знаку. Виходячи з основної мети хімічного аналізу – одержання результату максимально наближеного до істинного значення, для оцінки точності аналізу та відтворюваності результатів визначення, виконують статистичну обробку результатів. Для цього розраховують такі показники:

1. Середнє арифметичне ( $\bar{x}$ ) (3.4) – середнє арифметичне значень вибірки ( $n$ ).

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n X_i \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.4)$$

де:  $X_i, x_i$  – окреме одиничне вимірювання;  
 $n$  – вибірка (число паралельних вимірювань, визначень).

Якщо число  $n$  приймає великі значення, тоді  $\bar{x} \rightarrow \mu$ , тобто, середнє арифметичне представляє деяке наближення до істинного значення.

2. Стандартне відхилення окремого визначення ( $S$ ) (3.5), яке характеризує розсіювання (дисперсію) результатів у вибірці. Стандартне відхилення має ту ж розмірність що й середнє арифметичне.

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.5)$$

3. Стандартне відхилення середнього арифметичного ( $S_{\bar{x}}$ ) (3.6), яке оцінює відтворюваність результатів аналізу.

$$S_x = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad S_x = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

(3.6)

4. Інтервал довірчих значень – дає оцінку точності методу і правильності результатів аналізу за умови відсутності систематичної похибки. Він вказує, в яких межах найбільш ймовірна відповідність середнього значення  $\bar{x}$  істинному  $\mu$ . Інтервал довірчих значень визначається кривою  $t$ –розподілу Стюдента і обчислюється за формулою (3.7):

$$\delta = \bar{x} \pm \mu = \pm t_{p,n} \cdot S_x \quad \delta = \bar{x} \pm \mu = \pm t_{p,n} \cdot S_x,$$

(3.7)

де:  $S_x$  – стандартне відхилення середнього;

$t_{p,n}$  – коефіцієнт Стюдента при довірчій ймовірності  $P$  в залежності від кількості визначень  $n$ .

Значення коефіцієнтів Стюдента при різних  $P$  і  $n$  містять довідники ;  $\delta$  – найбільш ймовірна похибка аналізу при обраній довірчій ймовірності. Чим більше число паралельних визначень  $n$  тим менший довірчий інтервал, тим вища точність аналізу. Довірча ймовірність  $P$  показує ймовірність попадання результатів у заданий інтервал. Інтервал довірчих значень, як правило розраховують при  $P = 0,95$ . Таким чином, істинне значення (найбільш ймовірне значення) вимірюваної величини знаходиться у довірчому інтервалі:

$$\mu = \bar{x} \pm \delta$$

Для одержання правильних (надійних) результатів аналізу встановлюють статистичну достовірність середнього значення  $\bar{x}$ , тобто необхідно визначити сумнівні результати, отримані внаслідок грубої помилки. Для виявлення сумнівного результату при  $3 < n < 10$  використовують  $Q$ –критерій:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R} \quad Q = \frac{x_1 - x_2}{R},$$

(3.8)

де:  $x_1$  – значення, яке викликає сумнів;

$x_2$  – сусіднє з ним значення;

$R$  – розмах варіювання, дорівнює  $x_{\max} - x_{\min}$ .

Розраховану величину  $Q$  порівнюють із табличним значенням  $Q(P, n)$ . Якщо  $Q > Q(P, n)$ , то це вказує на наявність грубої помилки і сумнівний результат не беруть до уваги у статистичних розрахунках. У навчальному лабораторному практикумі для зменшення похибок аналітичних вимірювань доцільно застосовувати статистичну обробку, обчислювати середнє арифметичне і оцінювати відтворюваність результатів аналізу.



**5. Методики оцінки концентраційної залежності, випадкової залежності результатів вимірів.** Для оцінки правильності могла б служити різниця між дійсною величиною і знайденим нами середнім арифметичним. Однак зазвичай дійсне значення визначуваної величини невідомо. Для оцінки правильності використовують довірчий інтервал. Довірчий інтервал – це інтервал значень, у якому перебуває дійсний (вірогідно встановлений) вміст із певним ступенем надійності  $P$ . Статистична надійність (довірча імовірність) – це число, що показує, скільки результатів із 100 паралельних вимірів попадає в інтервал. При заданій довірчій імовірності  $P$  довірчий інтервал становить(3.9):

$$(\bar{x}) \pm t_f \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\bar{x}) \pm t_f \cdot \frac{s}{\sqrt{n}},$$

(3.9)

де:  $t_f$   $t_f$  – коефіцієнт Стьюдента.

Якщо дійсний вміст визначуваного компонента, відомий, наприклад, зі свідоцтва до стандартного зразка, попадає в довірчий інтервал, методика не має систематичної похибки, вона правильна.

В ряді випадків, знаходження вмісту аналіту, особливо для зразків з невідомою матрицею, проводять за методом добавок. Крім цього, метод використовують для з'ясування правильності методик та для виявлення в об'єкті аналізу компонентів, що можуть проявляти перешкоди - пригнічуючий (маскуючий) чи підсилюючий ефекти.

Постановка експерименту:

- вимірюють аналітичний сигнал розчину підготовленого зразка об'єму  $V_x V_x$ ;
- після чого до нього добавляють певну порцію стандартного розчину  $V_{ст} V_{ст}$ ;
- перемішують і проводять повторне вимірювання сигналу – у методі однократної добавки (коли можливе введення добавок безпосередньо у вимірювальну комірку – це найбільш швидкий спосіб);
- при потребі, продовжують введення порцій стандартних розчинів ( $V_2 V_2, V_3 V_3$ , і т.д.) із наступним вимірюванням сигналу після кожної порції – у методі багатократних добавок.

**6. Порівняння результатів вимірів з методом потенціометричного титрування.** Метод потенціометричного титрування оснований на визначенні точки еквівалентності за різкою зміною ЕРС в електрохімічному ланцюгу, що містить індикаторний електрод. Яка впливає з основного рівняння потенціометрії (рівняння Нернста), при різкій зміні концентрації іона в точці еквівалентності відбувається різка зміна ЕРС.

Метод потенціометричного титрування точніший, ніж більшість інших класичних методів. Його можливості значно розширилися з розробкою нових іонселективних електродів як індикаторних. Метод застосовують під час аналізу

каламутних, забруднених і забарвлених розчинів у змішаних і неводних розчинниках.

Всі методи потенціометрії можуть бути легко автоматизовані. Промисловість випускає ряд автоматичних потенціометричних титраторів як лабораторного, так і промислового призначення.

Результати вимірів порівнюють з методом потенціометричного титрування згідно з вище наведеними методиками.

**7. Значуща та незначуща відмінність.** В аналітичній практиці нерідко виникає необхідність порівняння двох або більшого числа середніх значень. Так буває, наприклад, коли ту саму пробу аналізують різними методами. У таких випадках важливо встановити, чи є різниця результатів статистично значущою. При розгляді цього питання спочатку з'ясовують, наскільки значима різниця в дисперсіях порівнюваних значень за допомогою F-критерію (3.10):

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

(3.10)

де:  $S_1^2$   $S_1^2$  – більша за значенням дисперсія;

$S_2^2$   $S_2^2$  – менша, тому F-критерій завжди більше одиниці.

Якщо  $F_{\text{розрах}} > F_{\text{табл}}$  – між дисперсіями існує значима різниця.

Якщо  $F_{\text{розрах}} < F_{\text{табл}}$  – обидві величини відносять до однієї і тієї ж вибірки. У цьому випадку знаходять середньозважену дисперсію (3.11):

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2-2} \quad \bar{S}^2 = \frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2-2}$$

(3.11)

і розраховують критерій t (3.12):

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

(3.12)

Якщо розраховане значення t для заданого рівня значимості і числа ступенів свободи  $f = n_1 + n_2 - 2$  буде перевищувати табличне значення t, то розходження між середніми  $\bar{x}_1$  і  $\bar{x}_2$  є значущим

**8. Нормативна документація, яка регламентує методи визначення похибок при проведенні хімічного аналізу.** Відповідно до Закону України

"Про метрологію та метрологічну діяльність" терміни вживаються у такому значенні:

- *вимірювання* – відображення фізичних величин їх значеннями за допомогою експерименту та обчислень із застосуванням спеціальних технічних засобів;
- *методика виконання вимірювань* (МВВ) – сукупність процедур і правил, виконання яких забезпечує одержання результатів вимірювань з гарантованою точністю;
- *атестація методик виконання вимірювань* – процедура встановлення відповідності методики метрологічним вимогам, що ставляться до неї.

Результати вимірювань можуть бути використані за умови, якщо відомі відповідні характеристики похибок або невизначеності вимірювань (ст. 10 Закону України «Про метрологію та метрологічну діяльність»). Тобто результати вимірювання можуть вважатися дійсними та використовуватися, якщо відомо з якою точністю проведено вимірювання та за якою методикою. Якщо ці дані не відомі, ми не можемо оцінити результати вимірювання.

Методики виконання вимірювань розробляють та використовують з метою забезпечення виконання вимірювань з похибкою, що не перевищує приписану характеристику.

МВВ у залежності від складності та галузі використання викладають у:

- окремих нормативних документах;
- розділі або частині нормативного документа.

Нормативні документи (стандарти), які регламентують методики виконання вимірювань, розробляють на основі атестованих МВВ. Якщо МВВ, яка Вам потрібна, не викладена у нормативному документі, її необхідно розробити згідно ГОСТ 8.010-99 ГСИ. Методика выполнения измерений. Основные положения.

Методики виконання вимірювань, що використовуються у сфері поширення державного метрологічного нагляду, повинні бути атестовані. Необхідність атестації методик виконання вимірювань, що використовуються поза сферою поширення державного метрологічного нагляду, визначається їх розробниками чи користувачами (ст. 10 Закону України «Про метрологію та метрологічну діяльність»). Сфера державного метрологічного нагляду регламентована ст. 20 Закону України «Про метрологію та метрологічну діяльність».

Атестація цих МВВ проводиться метрологічними центрами, територіальними органами, підприємствами і організаціями, уповноваженими у державній метрологічній системі на проведення цієї атестації. Уповноваження проводиться у порядку, встановленому «Правилами уповноваження та атестації у державній метрологічній системі».

Національний науковий центр «Інститут метрології» веде облік організацій, уповноважених на проведення атестації МВВ, що використовуються у сфері поширення державного метрологічного нагляду.

Основна мета атестації МВВ – підтвердження можливості проведення вимірювання за даною МВВ з похибкою, яка не перевищує вказану у документу. Атестацію МВВ здійснюють за результатами метрологічної експертизи матеріалів розробки МВВ та документу, який регламентує МВВ, та теоретичного та/або експериментального дослідження МВВ.

У разі прийняття позитивного рішення щодо результатів атестації МВВ:

– документ, який регламентує МВВ, затверджують у встановленому порядку;

– у документі, який регламентує МВВ, зазначають «МВВ атестовано» з позначенням організації, яка проводила атестацію МВВ;

– формулюють свідоцтво про атестацію МВВ.

Атестовані методики заносяться до «Державного реєстру методик виконання вимірювань, що застосовуються у сфері поширення державного метрологічного нагляду» у порядку, встановленому нормативним документом з метрології – «Положенням про Державний реєстр методик виконання вимірювань та реєстр організаційно-методичних документів з метрології».

На сайті ДП "Укрметртестстандарт" надано інформацію з фонду реєстру організаційно-методичних документів з метрології, у тому числі Державний реєстр методик виконання вимірювань. Відповідно до «Правил уповноваження та атестації у державній метрологічній системі», якщо вимірювання проводяться виключно за експлуатаційною документацією на засіб вимірювальної техніки (ЗВТ), то наявність МВВ не є обов'язковою. Тобто, якщо це прямі вимірювання, то вони можуть виконуватися за експлуатаційною документацією на ЗВТ.

### **Питання для самоконтролю**

1. Що таке похибка вимірювання?
2. Яка основна мета атестації методики виконання вимірювань?
3. Що таке титрант?
4. Які методи титриметричного аналізу використовують у технічному аналізі?
5. Які речовини найчастіше використовують в якості індикатора?
6. Назвіть види похибок при вимірюванні.
7. Чим титриметричний аналіз відрізняється від інших способів дослідження?
8. Як класифікують методи титриметричного аналізу?
9. Що таке потенціометричне титрування?
10. Який параметр вимірюють при кондуктометричному титруванні розчинів електролітів?

### **Тести**

1. Титрант – це:

- А) розчин, що дозволяє фіксувати кінцеву точку титрування;
- Б) скляна ампула, що містить точну наважку речовини в сухому стані;
- В) розчин, концентрація якого точно відома;
- Г) розчин, що залишився після фільтрування осаду, який містить окремі компоненти речовини, що аналізується, та надлишок осадника.

2. Реакції у титриметричному аналізі повинні відповідати вимогам:

- А) реакція повинна протікати кількісно, тобто бути необерненою (відбуватися лише в прямому напрямку);
- Б) відсутність конкурентних побічних реакцій;
- В) можливість фіксації кінцевої точки титрування;
- Г) усі відповіді правильні.

3. Титрування, яке засноване на перенесенні протонів у розчині від однієї речовини до іншої, називається:

- А) окисно-відновне;
- Б) осаджувальне;
- В) кислотно-основне;
- Г) комплексометричне.

4. Титрування слабкої основи слабкою кислотою не використовують у методі кислотно-основного титрування через:

- А) наявності домішок, які заважають проводити титрування;
- Б) відсутності можливості фіксувати кінцеву точку титрування;
- В) утворення малодисоційованих розчинних комплексних сполук;
- Г) відсутності осаду, який аналізується.

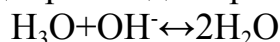
5. Значення рН, при якому змінюється колір індикатора, називається:

- А) кінцевою точкою титрування;
- Б) інтервалом переходу індикатору;
- В) показником титрування;
- Г) власна індикація.

6. Методи титриметричного аналізу класифікують:

- А) за типом аналітичної реакції;
- Б) за природою речовини, яку аналізують;
- В) в залежності від способу відбору наважки для титрування;
- Г) за способом титрування.

7. Титрування якого типу відображає дане рівняння:



- А) окисно-відновне;
- Б) осаджувальне;
- В) кислотно-основне;
- Г) комплексометричне.

8. Можливість кислотно-основного титрування й підбор індикатора здійснюють за допомогою:

- А) рН розчину;
- Б) даних кривих титрування;
- В) властивостей речовини яку аналізують;

Г) вимірювання об'єму розчину реактиву відомої концентрації.

9. Оберіть пару електродів для потенціометричного визначення рН середовища:

А) каломельний – хлорсрібний;

Б) скляний – сурм'яний;

В) хінгідронний – сурм'яний;

Г) скляний – хлорсрібний.

10. Метод, який ґрунтується на функціональній залежності між концентрацією досліджуваного компонента і величиною електродного потенціалу, називається:

А) потенціометрія;

Б) кондуктометрія;

В) атомно-абсорбційна спектроскопія;

Г) амперометрія.

## Лекція 4. Комплексонометричне титрування

**Мета:** вивчити принципи комплексонометричного титрування та властивості трилона Б, ознайомитися з властивостями металохромних індикаторів та вимогами до індикаторів у комплексонометричному титруванні, розібрати пряме і зворотнє титрування, межі їх використання, селективність при використанні титрантів трилона Б, похибки титрування при визначенні Алюмінію, Купруму, Нікелю, засвоїти визначення Алюмінію, Купруму, Нікелю як основної речовини у чистих солях, похибки вимірювань та методи їх зниження. розглянути методи стандартизації титранту.

### План

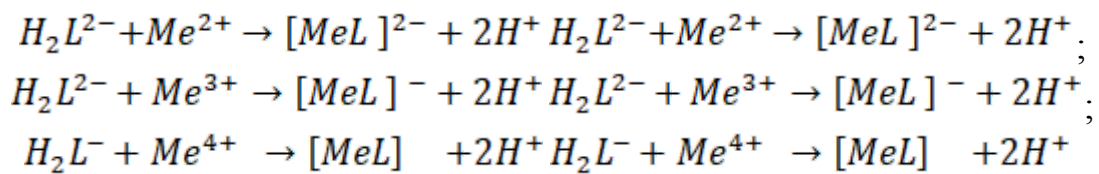
1. Принцип комплексонометричного титрування.
2. Властивості трилона Б.
3. Металохромні індикатори, вимоги до індикаторів у комплексонометричному титруванні.
4. Пряме і зворотнє титрування, межі їх використання.
5. Селективність при використанні титранта Трилона Б.
6. Похибки титрування при визначенні Алюмінію, Купруму, Нікелю.
7. Визначенні Алюмінію, Купруму, Нікелю як основної речовини у чистих солях, похибки вимірювань та методи їх зниження.
8. Методи стандартизації титранту.

**Основні терміни і поняття:** комплексонометрія, трилон Б, металохромні індикатори, титрант, стандартизація, точка еквівалентності.

**1. Принцип комплексонометричного титрування.** *Комплексонометрія* (трилонометрія) – це титриметричний метод аналізу, що базується на реакціях взаємодії комплексонів з іонами лужноземельних і важких металів, що призводить до утворення розчинних у воді, безбарвних стійких внутрішньо комплексних сполук.

*Комплексонометрія* – це група амінополікарбонових кислот та їх похідних. Серед них – нітрилтриацетатна кислота (комплексон I,  $H_3LH_3L$ ), етилендіамінтетраацетатна кислота (комплексон II,  $H_4LH_4L$ ). В аналізі використовують динатрієву сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти  $Na_2H_2L \cdot 2H_2O$  (комплексон III, трилон Б, ЕДТА), яка, на відміну від кислоти, дуже добре розчинна у воді і має широке використання.

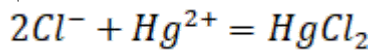
У всіх випадках, незалежно від величини заряду катіонів, відбуваються реакції з динатріяцетатом у стехіометричному співвідношенні 1:1, тому фактор еквівалентності для ЕДТА і катіонів металу дорівнює одиниці. Схематично реакції комплексоутворення з катіонами, що мають різний заряд, можна подати у вигляді:



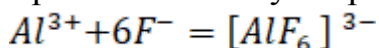
В методі комплексиметричного титрування виділяють такі методи:

- меркуриметрія;
- фторидометрія;
- ціанометрія;
- комплексонометрія.

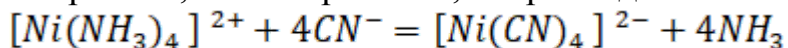
В *меркуриметрії* використовують утворення галогенідних і псевдогалогенідних комплексів  $Hg(II)$ . Відповідно до діаграми залежності мольної частки  $HgCl_2$  від концентрації хлорид-іону було показано, що у випадку хлоридних комплексів меркурію існує достатньо широкий інтервал  $pCl$ , в якому домінують молекули  $HgCl_2$ . Тому в умовах проведення титрування пробігає реакція:



У *фторидометрії* застосовують здатність іонів деяких металів утворювати міцні фторидні комплекси. Фторидометрично найчастіше визначають іони алюмінію, цирконію, торію, кальцію. При титруванні розчином  $NaF$  пробігають наступні реакції:



В *ціанідометрії* титрантом звичайно служить розчин ціаніду калію. Метод використовується для визначення ряду важких металів, які утворюють міцні ціанідні комплекси визначеного складу, наприклад,  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ,  $[Co(CN)_4]^{3-}$ ,  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ,  $[Co(CN)_4]^{3-}$ ,  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  та  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  та ін. Титрують, як правило, аміачні розчини, наприклад:



**2. Властивості трилона Б.** Трилон Б (*ЕДТА, комплексон III*) – це органічна сполука, динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти, являє собою білий кристалічний порошок або кристали білого кольору. Добре розчиняється у воді і лугах, дуже слабо розчиняється в спирті;  $pH$  1 %-ого водного розчину 4,5.

Використовується в аналітичній хімії для якісного і кількісного визначення багатьох катіонів та аніонів, наприклад:  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Zn$ ,  $Fe$ ,  $Mo$ ,  $Al$  та ін. Також застосовується при потенціометричних, полярографічних і амперометричних визначеннях. Трилон Б – це іон коагулянт. Він утворює з іонами металів комплексні сполуки, забарвлені в різний колір. Схема дії його заснована на вилученні іонів металу з нерозчинних солей металів і заміщення їх на іони натрію, майже всі солі якого розчиняються у воді, причому незалежно від валентності металу 1 молекула трилона реагує з 1 молекулою металу. Причому трилон Б не є окислювачем і не взаємодіє з металами, що знаходяться в нульовому ступені окислення.



**3. Металохромні індикатори, вимоги до індикаторів у комплексно-метричному титруванні.** Металохромні індикатори являють собою органічні барвники, які здатні змінювати своє забарвлення при утворенні комплексів з йонами металів. У порівнянні з металоіндикаторами, які були описані вище, вони мають перевагу в тому, що інтенсивність забарвлення їх комплексів з йонами металів у 10 – 100 разів більша, тому чітку зміну забарвлення можна спостерігати при концентрації металохромного індикатора порядку  $10^{-6} - 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Вільний індикатор майже завжди забарвлений, і кінець титрування визначається не за зникненням чи появою, а за зміною забарвлення індикатора.

Металохромні індикатори, так само як і титранти-комплексони, повинні бути здатними утворювати внутрішньокмплесні сполуки з йонами, які визначаються, оскільки тільки такі комплекси мають задовільну стабільність. Отже, молекула металохромного індикатора повинна мати принаймні два атома (O або N), які як ліганди можуть координуватися з йонами металу і брати участь в утворенні п'яти- чи шестичленних хелатних циклів. Якщо хоча б один атом-ліганд, зв'язаний з йоном металу, в той же час входить до складу хромофорної чи ауксохромної групи молекули індикатора-барвника, то при комплексоутворенні відбувається зміна забарвлення.

Часто використовувані металохромні індикатори:

- еріохром чорний Т (рис. 4.1);

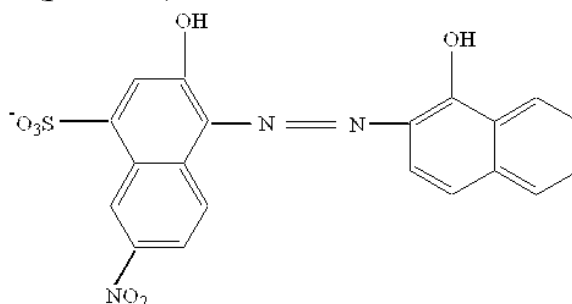


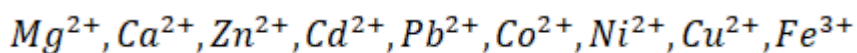
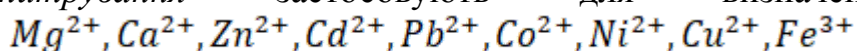
Рис. 4.1. Формула еріохрому чорного Т  
рН<6 – червоне забарвлення

- ксиленоловий оранжевий;
- мурексид;
- пірокатехіновий фіолетовий.

Титрант: стандартний розчин натрій едетану  $Na_2H_2Y Na_2H_2Y$ .

Середовище: в залежності від стійкості комплексу – кисле, нейтральне або лужне.

**4. Пряме і зворотнє титрування, межі їх використання.** Пряме титрування застосовують для визначення іонів металу:



та інших, які швидко

реагують з ЕДТА, за умови, що існує відповідний індикатор або фізико-хімічний метод фіксування *ККТ*(критична контрольна точка).

*Зворотнє титрування* використовується тоді, коли реакція утворення комплексу металу з ЕДТА проходить повільно або нема відповідного індикатора для визначення точки кінця титрування. Базується на додаванні надлишку ЕДТА з подальшим визначенням цього надлишку шляхом титрування його розчином металу. Так визначають, зокрема,  $Cr^{3+}, Co^{3+}, Pb^{2+}$   $Cr^{3+}, Co^{3+}, Pb^{2+}$  в присутності  $SO_4^{2-}, Mg^{2+}$   $SO_4^{2-}, Mg^{2+}$  в присутності  $PO_4^{3-}$   $PO_4^{3-}$ .

Наприклад, концентрацію розчину амоніаку визначають зворотним титруванням через його леткість. Якщо проводити аналіз способом прямого титрування розчином хлоридної кислоти, то за той час, що буде відбуватись титрування, певна кількість амоніаку встигне звітритись. А так до відповідного об'єму розчину амоніаку додають надлишок титрованого розчину хлоридної кислоти, реакція між амоніаком і хлоридною кислотою відбувається миттєво в розчині, а залишок хлоридної кислоти потім відтитровують розчином натрій гідроксиду.

**5. Селективність при використанні Трилона Б.** Головними перевагами застосування комплексонів є те, що вони утворюють комплексні сполуки практично з усіма катіонами металів, причому стійкість цих сполук залежить від рН середовища, завдяки чому можна збільшувати селективність визначення. Зрештою, реакції між катіонами металів і компонентами відбувається стехіометрично і у відношенні 1:1 ЕДТА не є селективним тирантом.

**6. Похибки титрування при визначенні Алюмінію, Купруму, Нікелю.** Коли логарифми умовних констант відрізняються більше ніж на 4 одиниці, іони металів можна титрувати послідовно, маючи похибку при встановленні першого стрибка титрування не більшу  $\pm 1\%$ . На практиці ця умова виконується достатньо рідко і можливості прямого комплексометричного титрування використовують як відокремлення компонентів, так і маскування.

Щоб уникнути похибок через титрування аналіту спільно з іншими компонентами, вживають як відокремлення компонентів, так і маскування. У розглянутій проблемі відокремлення починаємо, вже розчинаючи стоп. Якщо розчиняти метали не в кислоті, а лугу, то у розчин переходять тільки “амфотерні метали”, що утворюють стійкі аніонні комплекси з іоном гідроксиду, тобто алюміній та цинк. Отриманий розчин підкислюємо, а основний компонент, Al, маскуємо у комплексах їх фторидом, що не дає стійких комплексів із Zn(II).

**7. Визначенні Алюмінію, Купруму, Нікелю як основної речовини у чистих солях, похибки вимірювань та методи їх зниження.** Катіони  $Al^{3+}$   $Al^{3+}$  утворюють фосфати при реагуванні з груповим реагентом, розчиняються в лугах, утворюючи гідросокомпелекси. Фосфати  $Cu^{2+}$  та  $Ni^{2+}$   $Cu^{2+}$  та  $Ni^{2+}$  розчиняються в концентрованому розчині аміаку з утворенням аміачних комплексів.

**8. Методи стандартизації титранту.** Робочими розчинами в комплексометрії є розчин трилону Б з концентрацією, яка тотожна 0,05 н. розчину трилону Б ( $f_{\text{екв}} = 1/2$ ). Його готують з фіксаналу, а за його відсутності – за точною наважкою, беручи до уваги, що молярна маса трилону Б дорівнює 372,25 г/моль, фактор еквівалентності – 1/2, молярна маса еквіваленту – 186,13 г/моль. Стандартизують цей розчин за первинними 0,05 н. розчинами  $\text{ZnCl}_2$  або  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Під стандартизацією розчину титранту мають на увазі встановлення його точної концентрації з відносною похибкою, що звичайно не перевищує  $\pm 0,1\%$ . Висока точність, з якою можна визначити концентрацію титранту, є обов'язковою умовою, що забезпечує необхідну точність титриметричного визначення.

Розрізняють приготовані і встановлені розчини титрантів. Приготовлені розчини отримують шляхом розчинення точного навішування ретельно очищеного вихідної речовини в певному обсязі води або іншого розчинника. Так готують, наприклад, титрований розчин  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  та ін.

Сіль  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  можна очистити, довести до відповідної формули стехіометричного складу, і розчин ЕДТА готувати з точної наважки солі. Проте концентрацію розчину солі, що продається, варто уточнювати, титруючи наважку зразкової речовини – часто металів Цинку або Вісмуту. Останній приваблює більшою молярною масою атому. Плівку оксиду, що покриває вісмут, вилучають хімічним травлінням.

Розчин  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  зберігають у поліетиленовій банці, щоб ЕДТА поступово не вимивав кальцій зі скляного посуду. Достатньо мати 1 банку на групу. Похибки від домішок кальцію у титранті тим більш неприємні, що їхній вплив різний при рН, що використовують, титруючи ті чи інші іони металів. Можливістю таких помилок пояснюють поширену в літературі рекомендацію повіряти розчин ЕДТА за зразками тих металів, що визначатимуть у певній роботі.

Однак багато розчинів приготувати таким шляхом не можна, тому що не завжди можна отримати вихідні речовини в стані, придатному для цієї мети, наприклад  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KMnO}_4$  і ін. В таких випадках готують *встановлений розчин* – це розчин титранту, концентрація якого відома лише приблизно, потім його стандартизують, тобто. встановлюють концентрацію з необхідною точністю. Для стандартизації титрантів застосовують спеціальні речовини, так звані первинні стандарти.

Ці речовини повинні мати:

- склад, який точно відповідає хімічній формулі;
- бути стійкими на повітрі;
- мати, по можливості, велику молярну масу еквівалента;
- бути доступними і легко очищатися від домішок.

### Питання для самоконтролю

1. Який метод титрування називається комплексонометричним? Які речовини можна визначати цим методом?
2. Які органічні реактиви називаються комплексонами?
3. Що таке трилон Б? Якими характерними властивостями володіють комплексні сполуки катіонів металів з ЕДТА?
4. Які речовини можуть використовуватися як встановлювачі для трилону Б?
5. Які індикатори застосовують в комплексонометричному титруванні? На чому ґрунтується їх дія?
6. Яких умов необхідно дотримуватися при комплексонометричному титруванні? Які буферні розчини часто застосовуються в цьому методі?
7. Які види титрування використовують в комплексонометрії?
8. Що таке робочий розчин в комплексонометрії? Як його готують?
9. Що таке стандартизація розчину титранту?
10. Яким умовам повинні відповідати речовини для стандартизації титрантів?

### Тести

1. Для стандартизації титрування розчин трилону Б використовують стандартний розчин:
  - А) цинк сульфату;
  - Б) натрій тетраборату;
  - В) натрій хлориду;
  - Г) калій дихромату.
2. Буферні розчини використовують для:
  - А) підтримки певного значення величини рН розчин;
  - Б) зміни величини рН розчин;
  - В) зміни константи іонізації речовини;
  - Г) зміни іонної сили розчин.
3. Титрант методу комплексонометрії ,розчин трилону Б, утворює з катіонами металів в незалежності від їх валентності комплексні сполуки у молярному співвідношенні:
  - А) 1:1;
  - Б) 1:3;
  - В) 1:2;
  - Г) 2:1.
4. Кількісний вміст кальцію хлориду визначають методом прямого комплексонометрического титрування. Виберіть індикатор для фіксування кінцевої точки титрування:
  - А) еріохром чорний Т;
  - Б) фенолфталеїн;
  - В) метиловий червоний;
  - Г) еозин.
5. Методом прямої комплексонометрії визначають концентрацію:

- А) катіонів металів;
- Б) аніонів сильних кислот;
- В) аніонів слабких кислот;
- Г) гідроксид-іонів.

6. Кількісний вміст кальцій хлориду визначають методом прямого комплексометричного титрування. Оберіть індикатор для фіксування кінцевої тички титрування:

- А) еріохром чорний Т;
- Б) метиловий червоний;
- В) крохмаль;
- Г) фенолфталеїн.

7. Основу трилонометричного визначення загальної твердості води складають реакції:

- А) комплексоутворення;
- Б) кислотно-основної взаємодії;
- В) окиснення-відновлення;
- Г) гідролізу.

8. Загальну твердість води визначають прямим титруванням стандартним розчином трилону Б в присутності індикатора:

- А) еріохром чорний Т;
- Б) флуоресцеїн;
- В) калій хромат;
- Г) дифенілкарбазон.

9. У комплексометрії використовують індикатори:

- А) металохромні індикатори;
- Б) фенолфталеїн та метиловий червоний;
- В) крохмаль та ферум роданід;
- Г) дифеніламін та калій дихромат.

10. У методі трилонометрії одна молекула трилону Б взаємодіє лише з одним іоном металу (не залежно від валентності металу). Чому дорівнює фактор еквівалентності  $f$  солей при визначенні їх цим методом:

- А)  $f=1$ ;
- Б)  $f=2$ ;
- В)  $f=1/3$ ;
- Г)  $f=1/2$ .

## Розділ 2. Інструментальні методи технічного аналізу

### Лекція 5. Оптичні методи технічного аналізу

**Мета:** засвоїти спектрофотометричний метод, основні його закони та реакції, розглянути умови утворення забарвлених комплексів, ознайомитись з принципом методу компенсації.

#### План

1. Спектрофотометричний метод.
2. Основні закони спектрофотометричного аналізу.
3. Реакції, що використовують у спектрофотометричному аналізі.
4. Органічні реагенти, умови утворення забарвлених комплексів.
5. Вибір оптимальних умов утворення роданідного комплексу з Вольфрамом та Молібденом, заважаючий вплив Ванадію(IV).
6. Методи підвищення точності визначення Вольфраму в присутності Ванадію.
7. Методи градування та підвищення точності вимірів Вольфраму та Молібдену.
8. Принцип методу компенсації у спектрофотометричному методі.

**Основні терміни і поняття:** спектрофотометрія, монохроматичне випромінювання, спектр оптичний, довжина хвилі, ІЧ спектроскопія, органічні реагенти, флуоресценція, хелати, компенсаційний метод вимірювання.

**1. Спектрофотометричний метод.** *Спектрофотометрія* – метод аналізу, що базується на визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання при певній довжині хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання досліджуваної речовини. Аналіз здійснюють за поглинанням речовинами монохроматичного випромінювання у видимій, УФ- і ІЧ-ділянках спектра.

Спектрофотометричне визначення проводять спектрофотометром як забарвлених, так і безбарвних сполук по вибіркового поглинання світла у видимій, ультрафіолетовій чи інфрачервоній областях спектра.

Спектрофотометрію використовують для ідентифікації сполук, дослідження складу, будови і кількісного аналізу індивідуальних речовин і багатокомпонентних систем. Криву залежності поглинання від довжини хвилі або хвильового числа називають спектром поглинання речовини. Ця крива є специфічною характеристикою певної речовини. Якісний аналіз речовин за їх спектрами поглинання проводять двома способами: за відомими параметрами спектра поглинання досліджуваної речовини; порівнянням спектрів поглинання розчину стандартної речовини і розчину досліджуваної речовини одного й того ж складу.

## 2. Основні закони спектрофотометричного аналізу.

Спектрофотометричний метод аналізу ґрунтується на загальному принципі –пропорціональній залежності між світлопоглинанням речовини, її концентрації і товщини поглинаючого шару. Для визначення концентрації розчинів спектрофотометричним методом використовують закон Бугера-Ламберта-Бера.

*Перший закон світло поглинання (5.1)* – однорідні шари однієї й тієї ж речовини однакової товщини поглинають однакову долю світлового потоку (при постійній концентрації розчиненої речовини). Іншими словами доля світлового потоку, яка поглинається однорідним середовищем, прямо пропорційна товщині поглинаючого шару:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kl} \quad I = I_0 \cdot 10^{-kl} \quad ,$$

(5.1)

де:  $I_0$  – інтенсивність світового потоку, який падає на розчин;

$I$  – інтенсивність світового потоку, який пройшов скрізь розчин;

$l$  – товщина поглинаючого шару, см;

$k$  – коефіцієнт пропорційності, який відповідає оборотній товщині шару, що поглинає, щоб потік ослабшав у 10 разів.

*Другий закон світло поглинання (5.2)* – величина поглинання прямо пропорційна числу часток речовини, що поглинає:

$$k = \varepsilon \cdot C$$

(5.2)

де:  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання (оптична густина) розчину з молярною концентрацією 1 моль/л у кюветі товщиною 1 см, який залежить від природи речовини;

$C$  – молярна концентрація речовини, моль/л.

*Об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера (5.3)* – інтенсивність світового випромінювання, яке пройшло крізь розчин, залежить від молярної концентрації  $C$  і товщини шару речовини  $l$ :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon Cl} \quad I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon Cl}$$

(5.3)

де  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання;

$l$  – товщина шару, що поглинає світло, см;

$C$  – концентрація розчину, моль/л.

В логарифмічній формі закон має вигляд (5.4):

$$lg \frac{I_0}{I} = \epsilon Cl = D lg \frac{I_0}{I} = \epsilon Cl = D \quad (5.4)$$

Вираз  $lg \frac{I_0}{I} = D lg \frac{I_0}{I} = D$  називається оптичною густиною. Відношення інтенсивності світла, яке пройшло скрізь розчин, до інтенсивності падаючого світлового потоку зветься пропусканням:  $T = \frac{I}{I_0}$ . Оптична густина і пропускання пов'язанні між собою (5.5):

$$D = lg \frac{I_0}{I} = -lg T \quad D = lg \frac{I_0}{I} = -lg T \quad (5.5)$$

Ці величини є основними кількісними характеристиками поглинаючої спроможності розчинів.

**3. Реакції, що використовують у спектрофотометричному аналізі.** В спектрофотометричному аналізі використовують різні види реакцій, у тому числі й з утворенням комплексів. На практиці у спектрофотометрії використовують сполуки (в тому числі і комплекси), у яких  $\epsilon$  (молярний коефіцієнт світло поглинання) більший за 1000.

Крім інтенсивного забарвлення сполуки, що утворюються в результаті реакції, сама реакція повинна відповідати ряду критеріїв:

1) бажано, щоб під час реакції утворювався лише один комплекс точного складу з певною величиною  $\epsilon$  при вибраній довжині хвилі світла, що поглинається;

2) комплекс (речовина), що утворюється, має бути розчинним у воді або іншому розчиннику.

Якщо ці фактори не виконуються, то це приводить до відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера і до неточності отриманих результатів аналізу.

При проведенні спектрофотометричного аналізу у водному розчині часто використовують комплексні сполуки як з неорганічними, так і органічними реагентами. Так, Хром і Манган можна спектрофотометрично визначати у вигляді забарвлених аніонів  $CrO_4^{2-}$   $CrO_4^{2-}$  і  $MnO_4^-$   $MnO_4^-$ , а іон  $Fe^{3+}$   $Fe^{3+}$  у вигляді забарвленого у червоний колір комплексу з роданід-іоном складу  $[Fe(NSC)(H_2O)_5]^{2+}$   $[Fe(NSC)(H_2O)_5]^{2+}$ , або у вигляді жовтого комплексу з сульфосаліциловою кислотою складу  $[Fe(Sal)_3]^{3-}$   $[Fe(Sal)_3]^{3-}$  при pH=12.

Із органічних реагентів, які широко використовуються у спектрофотометрії для визначення металів у вигляді забарвлених комплексів у водних розчинах, можна назвати:

- хромазуrol S – для кількісного визначення Al, Cr, Sn, Y;

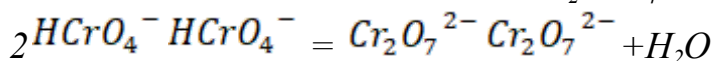
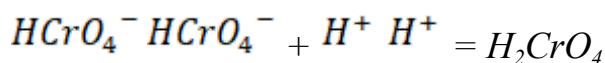
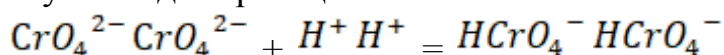


· тайрон – для кількісного спектрофотометричного визначення Fe, Mo, Os, Ti, U;

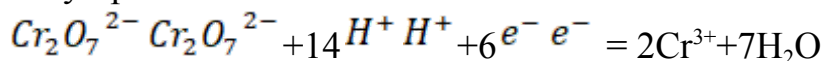
· піридилазоразорцин – для кількісного спектрофотометричного визначення V, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Ga, In, Nb, U.

*Реакції на Хром, які використовують у спектрофотометричному аналізі.*

У лужному розчині Хром(IV) існує у формі жовтого тетраедричного іона хромату  $CrO_4^{2-}$ . У міру зниження рН розчини, які містять хромат-іон, стають оранжевими в результаті утворення іона біхромату  $Cr_2O_7^{2-}$ . Це перетворення включає стадію протонування  $CrO_4^{2-}$  з утворенням  $HCrO_4^-$  і наступною димеризацією:

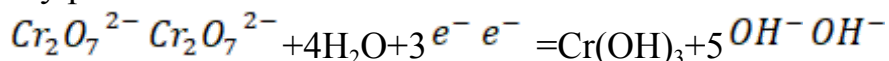


Кислим розчинам біхромату притаманні сильні окислювальні властивості:



$E_0 = 1,33V$

Хромат-іон у лужному розчині є більш слабким окисником:



$E_0 = -0,138V$

Фотоколориметричний метод визначення Хрому ґрунтується на вимірюванні поглинання світла оранжевим розчином біхромат-іона. Максимальне поглинання світла розчинами біхромату спостерігається при 400 – 450 нм.

*Реакції для визначення Феруму за допомогою реагенту ортофенантроліну.*

Реагент ортофенантролін (1,10-фенантролін) – один з найкращих реагентів на Ферум(II), оскільки 1, 10-фенантролін утворює стійкі комплекси з Ферумом(II) і деякими іншими іонами.

Ортофенантролін (рис. 5.2) являє собою безбарвні кристали (порошок).

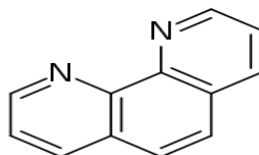
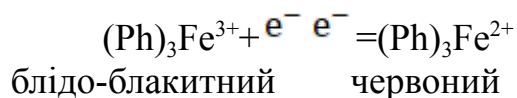


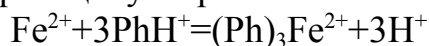
Рис. 5.2. Формула 1,10-фенантроліну

Вихідна сполука містить два атоми Нітрогену, при чому кожний з них може утворювати ковалентний зв'язок з іонами Феруму(II), кожний іон Феруму

координує з молекули 1,10-фенантроліну, утворюючи комплексну сполуку, яку іноді називають фєроіоном, і його формулу зручно записувати таким чином:



Ортофенантролін – слабка основа. У кислих розчинах домінує іон 1,10-фенантролін  $\text{PhH}^+$ , тому реакція утворення комплексу така:



Константа цієї реакції дорівнює  $2,5 \cdot 10^6 \cdot 10^6$  при  $25^\circ\text{C}$ . Комплекс кількісно утворюється в інтервалі рН від 2 до 9. Оптимальна концентрація становить 20–150 мкг у 100 см<sup>3</sup>

#### 4. Органічні реагенти, умови утворення забарвлених комплексів.

*Органічні реагенти* – це органічні сполуки різних класів, що застосовуються для виявлення кількісного визначення неорганічних і органічних речовин, а також для подїлу, концентрування, маскування та інших допоміжних або попередніх операцій.

Одна з найбільш широких областей застосування органічних реагентів в аналітичній хїмії – отримання комплексних сполук з іонами металів. Утворені продукти можуть володіти цінними хїміко-аналітичними властивостями: одні з них інтенсивно пофарбовані, причому їх забарвлення помітно відрізняється від забарвлення реагуючих речовин; інші здатні не тільки поглинати електромагнітне випромїнювання видимого діапазону, а й віддавати його у вигляді флуоресцентного випромїнювання; третї мають дуже малу розчинність у воді.

Для того, щоб органічна сполука могла виступати в ролі органічного реагенту, в складі його молекули має бути присутня певна сукупність функціональних груп.

Органічні речовини в реакціях комплексоутворення можуть виступати в ролі як монодентатних, так і полідентатних лігандів. Більшість комплексів металів з полідентатними органічними лігандами є хелати.

Для того щоб молекула органічної речовини змогла виступити в ролі хелатоутворюючого ліганда, в її складі повинні бути принаймні два електронодонорні гетероатома. Функціональні групи, які беруть участь у взаємодії з іоном металу при утворенні хелатів, можна розділити на дві групи. Представники *першої групи* мають в своєму складі атоми, які здатні бути донорами неподїленої електронної пари ( $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $-\text{N}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  і т.п.), а представники *другої* володіють кислотними властивостями ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{AsO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}$ . Крім того, групи, які беруть участь в утворенні хелатів, повинні розташовуватися в молекулі таким чином, щоб при їх взаємодії з іоном металу міг утворитися стійкий цикл. Зазвичай до складу хелатів входять п'яти- або шестичленні цикли.

Реагенти для фотометричного визначення повинні володіти інтенсивним забарвленням або забарвлення повинно з'являтися при їх взаємодії з обумовленими речовинами. Якщо фотометричне визначення проводиться у водному розчині, то утворений хелат повинен бути добре розчинним у воді.

Підвищенню розчинності сприяє наявність в молекулі реагенту гідрофільних функціональних груп.

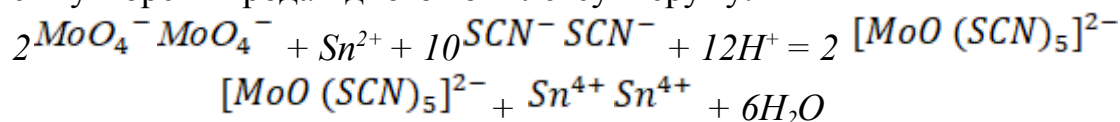
Металохромні індикатори повинні утворювати з катіонами металів розчинні комплексні сполуки, колір яких відрізняється від кольору вільного індикатора. Комплекси металів з титрантом повинні бути більш стійкими, ніж комплекси з індикатором.

**5. Вибір оптимальних умов утворення роданідного комплексу з Вольфрамом та Молібденом, заважаючий вплив Ванадію(IV).** У практиці широко використовують роданідний метод визначення Молібдену. Недоліком роданідного визначення Молібдену є мала чутливість; процес відновлення нестійкий, динамічний і залежить від умови відновлення.

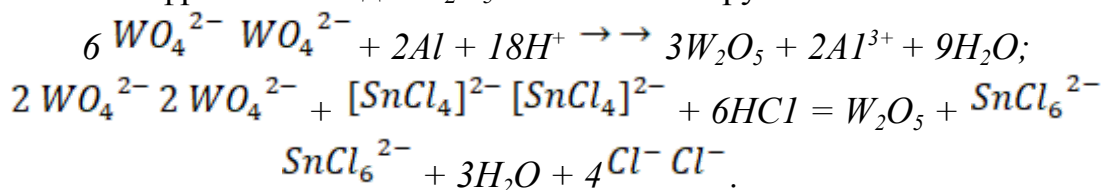
Експериментально виявлено зниження чутливості аналітичної реакції освіти роданідних комплексів з Молібденом при відновленні неорганічними відновниками. Таке ж явище спостерігається і при утворенні комплексів Молібдену з органічними реагентами.

Встановлено, Молібден з високим ступенем окислення ефективно вступає в комплексні сполуки з органічними реагентами і з високим ступенем чутливості.

*Амоній роданід* є характерним реагентом на молібден. З молібденом (V) він утворює розчинну комплексну сполуку червоного кольору. Для відновлення Mo(VI) до Mo(V) в присутності роданід-іона застосовують станум(II) хлорид. За допомогою цього відновника відновлюється також Ферум(III), чим усувається можливість утворення роданідного комплексу Феруму:



*Алюміній цинк* або станум(II) хлорид в солянокислих розчинах відновлюють вольфрамат-іони до  $\text{W}_2\text{O}_5$  синього кольору:



Це одна з найчутливіших реакцій на Вольфрам. Реакції заважає Молібден, який утворює молібденову синь. Для виявлення Вольфраму в присутності Молібдену до розчину додають  $\text{TiCl}_3$ , який відновлює Молібден до нижчої валентності, після чого він не заважає виявленню Вольфраму відновленням до молібденової сині.

**6. Методи підвищення точності визначення Вольфраму у присутності Ванадію.** Високочутливих селективних реагентів для екстракційнофотометричного визначення Вольфраму немає. Найчастіше використовують спосіб визначення Вольфраму у вигляді тіоціанатних комплексів. Комплекси можна екстрагувати органічними розчинниками або стабілізувати гліцерином. Максимальне забарвлення комплексів розвивається при 4-10 М HCl або 2-5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Недоліком способу є невисока чутливість

( $\epsilon = 1,15 \cdot 10^4$  при  $\lambda = 405$  нм) і селективність. Чутливість методу можна дещо підвищити екстракцією забарвленої сполуки кисеньвміщуючими органічними розчинниками. Визначенню вольфраму заважають Молибден, Ванадій, Купрум, Миш'як, Стибій, Хром, Платина, Ніобій, Силіцій.

Тіоціанатний метод використовували для визначення Вольфраму у сталі, високолегованих сталях, у гірських породах, мінеральній сировині, сплавах, у Титані, Молибдені та інших.

Вольфрам можна визначати у присутності Молибдену у вигляді синьої вольфраммолибденової гетерополікислоти.

Також є відомий варіант визначення W у вигляді фосфорновольфрамванадієвої гетерополікислоти. Але цей метод має дуже обмежене використання через низьку вибірковість.

### **7. Визначення Кальцію в продуктах металургійного виробництва.**

Кальцій (Ca) – хімічний елемент II групи періодичної системи Менделєєва, атомний номер 20, атомна маса 40,08; срібно-білий легкий метал. Природне стан кальцію: вапняк, мармур, гіпс. Кальцій на зовнішньому електронному рівні має 2 валентних електрони. Широко застосовується в будівельній, хімічній, а також металургійній промисловості.

У хімічному аналізі визначення Кальцію виконують гравіметричним, титриметричним, атомно-абсорбційним, фотометричним та іншими методами.

При визначенні масової частки Кальцію від 0.01 до 2.0 % використовують фотометричний метод.

*Визначення Кальцію фотометричним методом.*

Метод заснований на утворенні при  $\text{pH}=12-13$  комплексної сполуки Кальцію з арсеназо I червоно-фіолетового кольору. При  $\text{pH}=12-13$  в присутності арсеназо I не утворюється комплексна сполука Барію і Стронцію. Заважають сульфідні елементи, які попередньо відокремлюють натрій діетілдітіокарбамінатом. Присутність іонів Магнію, що утворюють гідроксиди в лужному середовищі усувається фільтруванням.

В основу методу покладена реакція взаємодії іонів Кальцію з арсеназо I.

*Методика визначення Кальцію.*

Наважку аналізованого матеріалу масою 0,25 – 0,5 г поміщають в платинову або скляну чашку, доливають 2 мл гідрохінона, 10 мл фтористоводородної та 10 мл хлоридної кислот. Розчинення ведуть при помірному нагріванні до вологих солей. Стінки чашки обмивають водою і випарюють насухо. В охолоджену чашку доливають 10 мл соляної кислоти, 30 мл гарячої води і нагрівають до розчинення солей. Вміст чашки переводять через воронку в конічну колбу місткістю 250 мл. Чашку відтирають скляною паличкою з гумовим кінцем і обмивають водою. Об'єм в колбі повинен бути не менше 100 мл, доливають 20 мл амоній хлориду, розчин нагрівають до 70-80 °C та осаджуються гідроксиди елементів аміачної групи. Вміст колби нагрівають до коагуляції осаду гідроксидів. Розчин охолоджують, додають 1,5 г натрій діетілдітіокарбамінату, закривають пробкою і енергійно перемішують до утворення осаду сульфідів. Розчин переливають в мірну колбу місткістю 250 мл,

доводять до мітки водою, перемішують і дають постояти протягом 30–40 хвилин на холоді. Потім фільтрують через щільний фільтр, відкидаючи перші порції фільтрату. З цього розчину визначають масу Кальцію.

Алікватну частину розчину 10–20 мл поміщають в конічну колбу місткістю 100 мл, доливають розчин з масовою часткою 5 % натрій гідроксиду. При прояві каламуті магній гідроксиду її фільтрують, промивають 5–6 разів колбу і фільтр водою. Потім доливають 5 мл розчину арсеназо I, 5 мл розчину полівінілового спирту, доводять до мітки водою, перемішують. Оптичну щільність розчину вимірюють через 5 хвилин на спектрофотометрі при довжині хвилі 525 нм або фотоколориметрі. Масову долю Кальцію знаходять за градуовальним графіком.

### 8. Принцип методу компенсації у спектрофотометричному методі.

Компенсаційний (нульовий) метод є одним з варіантів методу порівняння з мірою, у якому результуючий ефект впливу величини на прилад порівняння зводять до нуля, а значення вимірюваної величини приймається рівним значенню міри. Прикладами нульового методу є: зважування маси на важільній вазі з використанням набору гир; вимірювання електричної напруги зрівноваженим вимірювальним мостом.

Цей метод полягає в тому, що вимірювана напруга порівнюється із спадом напруги, який створюється допоміжним струмом, що має строго визначене значення і протікає через опір, значення якого відоме з великою точністю. Порівняння вимірюваної напруги з відомим спадом напруги здійснюється нульовим способом, при якому вимірювана напруга компенсується (зрівноважується) регульованим відомим спадом напруги. Для вимірювання компенсаційним методом струму або потужності ці величини потрібно попередньо перетворити тим чи іншим способом у різницю потенціалів (спад напруги), що строго пропорційна величині, яка підлягає вимірюванню. Вимірювання компенсаційним методом виконують за допомогою особливих приладів, які називають потенціометрами або компенсаторами.

На рис. 5.3 наведена схема, яка пояснює компенсаційний метод вимірювання і покладена в основу майже всіх потенціометрів постійного струму. Батарея акумуляторів або гальванічних елементів Б живить коло із трьох послідовно з'єднаних опорів:  $R_B R_B$  – вимірювального,  $R_Y R_Y$  – настановного,  $R_P R_P$  – регульовального. До затискачів X підводиться вимірювана напруга  $U_x U_x$ , до затискачів  $H_E H_E$  підключається нормальний елемент  $E_n E_n$ . Крім того, при роботі з потенціометром необхідно використовувати високочутливий гальванометр G, який за допомогою перемикача може бути включений або в коло вимірюваної напруги, або в коло нормального елемента.

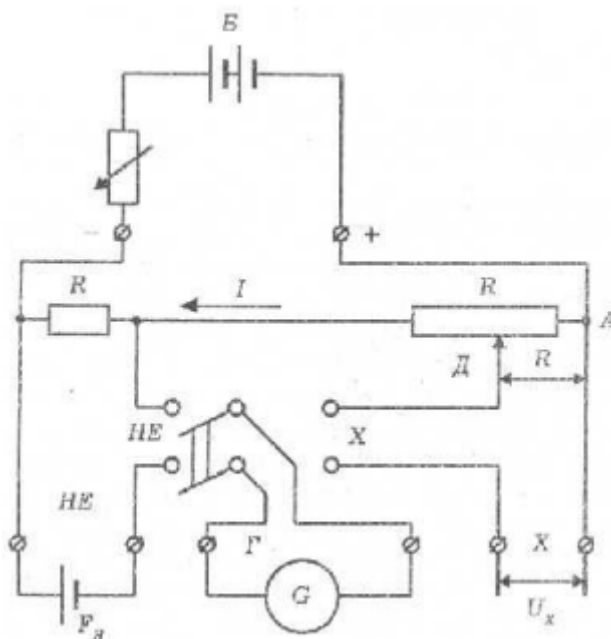


Рис. 5.3. Принципова схема потенціометра

Метод застосовують не лише для вимірювання електричних величин, але й для вимірювання інших фізичних величин (механічних, світлових, температури), значення яких заздалегідь перетворюють в електричні. Компенсаційний метод вимірювання вирізняється високою точністю, яка залежить від чутливості нуль-індикатора, що контролює досягнення компенсації та від точності задання величини, що компенсує вимірювану величину.

### Питання для самоконтролю

1. Що визначає спектрофотометричний метод?
2. На чому ґрунтується спектрофотометричний метод?
3. Яке формулювання першого закону світлопоглинання?
4. Що таке оптична густина?
5. Що таке органічні реагенти?
6. Що потрібно, щоб органічна сполука могла виступати в ролі органічного реагенту?
7. Що повинні утворювати металохромні індикатори з катіонами металів?
8. Які є недоліки роданідного визначення Молібдену?
9. Де застосовують компенсаційний метод?
10. На чому базується компенсаційний метод?

### Тести

1. Спектрофотометрія – це:

А) метод аналізу, що базується на визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання при певній довжині хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання досліджуваної речовини;

Б) метод кількісного визначення елементного складу речовини, що досліджується за атомними спектрами поглинання;

В) фізико-хімічний метод кількісного аналізу, що ґрунтується на вимірюванні електрохімічного потенціалу електрода в розчині досліджуваної речовини;

Г) метод дослідження речовини шляхом визначення мас іонів цієї речовини (частіше відношення мас іонів до їхніх зарядів) і їхніх кількостей.

2. У спектрофотометричному методі використовується частина спектра:

А) видима;

Б) ультрафіолетова, видима та інфрачервона;

В) ультрафіолетова і видима;

Г) видима та інфрачервона.

3. Зв'язок між інтенсивностями падаючого світлового потоку та світлового потоку, що пройшов крізь розчин, встановлюється законом:

А) Бугера-Ламберта-Бера;

Б) Ленгмюра;

В) Вавілова;

Г) Нернста.

4. Органічні речовини в реакціях комплексоутворення можуть виступати у ролі:

А) монодентатних і полідентатних лігандів;

Б) бідентатних і полідентатних ліганд;

В) монодентатних і бідентатних ліганд;

Г) бідентатних ліганд.

5. Амоній роданід утворює з молібдатами:

А) комплексні роданіди;

Б) комплексні молібдати;

В) роданіди;

Г) молібдати.

6. Зазвичай до складу хелатів входять:

А) п'яти- або шестичленні цикли;

Б) трьох або чотирьохчленні цикли;

В) трьох або шестичленні цикли;

Г) немає вірної відповіді.

7. Об'єктом спектрофотометричних вимірювань є:

А) тверді сполуки;

Б) розчини;

В) гази;

Г) плазма.

8. Високочутливих селективних реагентів для екстракційнофотометричного визначення Вольфраму:

А) немає;

Б) 2;

В) 4;

Г) безліч.

9. Поглинання світлового випромінювання залежить відповідно з законом Бугера-Ламберта:

А) від товщини шару розчину;

Б) від інтенсивності падаючого світлового потоку;

В) від концентрації розчину;

Г) від інтенсивності світлового потоку, що пройшов крізь розчин.

10. Тіоціанатний метод використовували для визначення Вольфраму у:

А) сталі, високолегованих сталях, гірських породах;

Б) водних розчинах;

В) такого методу немає;

Г) вірної відповіді немає.



## Лекція 6. Методи контролю екологічного стану довкілля

**Мета:** вивчити основні об'єкти забруднення: атмосферне повітря, вода, ґрунт, ознайомитись з небезпечними складовими, що забруднюють довкілля: важкі метали, нафтопродукти, пестициди, їх вплив на стан довкілля, живі істоти та людину, розглянути методи контролю: тестові, хімічні, спектрофотометричні, фізичні, засвоїти визначення вмісту нафтопродуктів у зливних водах підприємств та метод газової хроматографії, ознайомитись з методами атомно-абсорбційної спектрофотометрії в контролі довкілля, принципи і обмеження та методами пробо-відбору зразків води, ґрунту, повітря, ГДК забруднюючих складових.

### План

1. Основні об'єкти забруднення: атмосферне повітря, вода, ґрунт.
2. Небезпечні складові, що забруднюють довкілля: важкі метали, нафтопродукти, пестициди, їх вплив на стан довкілля, живі істоти та людину.
3. Методи контролю: тестові, хімічні, спектрофотометричні, фізичні.
4. Визначення вмісту нафтопродуктів у зливних водах підприємств: спектрофотометрія в УФ-області спектру, флуориметрія, їх можливості та обмеження.
5. Газова хроматографія.
6. Визначення залпових викидів тестовими методами.
7. Методи атомно-абсорбційної спектрофотометрії в контролі довкілля, принципи і обмеження.
8. Методи пробовідбору зразків води, ґрунту, повітря. ГДК забруднюючих складових.

**Основні терміни та поняття:** забруднюючі речовини, спектрофотометрія в УФ-області спектру, флуориметрія, газова хроматографія, атомно-абсорбційний аналіз, обмінний спосіб відбору, аспіраційний спосіб відбору, вакуумний спосіб відбору, прості та змішані проби, батометр.

**1. Основні об'єкти забруднення: атмосферне повітря, вода, ґрунт.**  
*Забруднюючі речовини* – це речовини, які чинять негативну дію на навколишнє середовище або безпосередньо, або після хімічних змін в атмосфері, або в поєднанні з іншими забруднюючими речовинами.

Безпосередньо об'єктами забруднення (акцепторами забруднених речовин) є основні компоненти екотопу (місце існування біотичного угруповання):

- атмосфера;
- вода;
- ґрунт.

*Забруднення атмосферного повітря* – змінення складу і властивостей атмосферного повітря, яке зумовлено антропогенними та природними факторами, що несприятливо впливає на стан навколишнього середовища та здоров'я людини. Основні види забруднення атмосферного повітря: хімічне, теплове, електромагнітне, акустичне та радіоактивне.

*Забруднення поверхневих вод* – змінення фізико-хімічного або біологічного складу природних вод у результаті потрапляння до них забруднювальних речовин, живих організмів природного або антропогенного походження, що негативно впливають на якість та властивості води. Основні види забруднення: фізичні, фізико-хімічні, хімічні та біологічні.

*Забруднення ґрунтів* – накопичення в ґрунтах внаслідок антропогенної діяльності речовин у такій кількості, яка знижує поживну і технологічну цінність вирощуваних культур та якість інших природних об'єктів. До джерел забруднення належать машино-будівні і хімічні виробництва, штучне зрошення, внесення добрив і пестицидів, значна частина яких не засвоюється, комунальні відходи, очисні споруди, ТЕС та АЕС, а також інші підприємства, що використовують атомну енергію, вихлопні гази автомобілів.

**2. Небезпечні складові, що забруднюють довкілля: важкі метали, нафтопродукти, пестициди, їх вплив на стан довкілля, живі істоти та людину.** Найшкідливіми компонентами забруднення для довкілля є оксиди Вуглецю, Сірки, Нітрогену, сполук Фосфору, синтетичні органічні речовини, радіоізотопи, протихімічні оксиданти, нафтопродукти. Кількість шкідливих викидів у повітря у містах швидко зростає і подвоюється приблизно за кожні десять років. Найбільша кількість аерозолів потрапляє у атмосферу від спалювання палива, що вдвічі перевищує промислові відходи.

Хімічне забруднення довкілля обумовлено речовинами, які використовують у промисловості, сільському господарстві, у побуті. Це добрива: органічні – гній, торф, солома, неорганічні – нітратні, сульфатні, фосфатні і пестициди, а також миючі засоби – мила, синтетичні поверхнево-активні речовини (порошки, пасти, шампуні).

Перевищення концентрацій добрив або безконтрольне їх застосування призводить до отруєння ґрунтів, вод, харчових продуктів, вони легко мігрують по харчових ланцюгах.

*Пестициди* – хімічні сполуки, які використовують у сільському господарстві для боротьби з шкідниками та хворобами рослин.

*Важкі метали* – це елементи в різноманітних сполуках – від Скандію і далі всі метали таблиці Д.І. Менделєєва. У незначних концентраціях (мікро-ультрамікрокількості) вони потрібні організмам – рослинам, тваринам, людям. Але при перевищенні певної межі вони стають отрутою – принцип Парацельса. Важкі метали містяться в незначних кількостях в добривах, промислових викидах – димах, стічних водах, відходах. Поступово вони акумулюються в ґрунтах, рослинах, організмах тварин, отруюючи природу, руйнуючи ДНК, гени, інші біоактивні молекули.

При спалюванні органічних речовин – опалого листя, полімерних матеріалів – пляшок, кульків, у великих кількостях виділяються надотруйні речовини – *бензопірен* (ГДК дорівнює від  $10^{-6}$  до  $10^{-9}$ ) та *діоксини* (ГДК від  $10^{-9}$  до  $10^{-12}$ ), для яких притаманні чітко виражені *канцерогенні, тератогенні та мутагенні властивості*.

### **3. Методи контролю: тестові, хімічні, спектрофотометричні, фізичні.**

*Тест-методи аналізу* – це прості й дешеві прийоми виявлення й визначення речовин, що не вимагають істотної підготовки проби, попереднього приготування розчинів, використання складних приладів і лабораторного устаткування, а головне – висококваліфікованого персоналу. Засоби, що використовуються в тустових методах, як правило, одноразові.

*Тестування* у хімічному аналізі означає швидко й просто оцінку присутності або вмісту хімічного компонента у зразку.

*Тест-засоби* – компактні, легкі й звичайно дешеві прилади для тестування, набори або системи пристосувань для тестування.

Фізичні і фізико-хімічні методи досліджень використовують для контролю та управління процесами виробництва продуктів, при виконанні науково-дослідних робіт, при визначенні якості готової продукції, при проведенні сертифікаційних досліджень та різних експертиз.

Наприклад, температуру топлення визначають за допомогою термометра, густину рідин – пікнометра або ареометра, інтенсивність забарвлення – калориметра, показник заломлення – рефрактометра.

Хімічні методи засновані на хімічних реакціях речовини, яка досліджується, з використанням певних реагентів та індикаторів. Хімічні методи використовуються для встановлення хімічного складу – вмісту білку, жиру, вуглеводів; визначення мінеральних речовин, вітамінів та інших показників харчових продуктів, їх відповідності вимогам нормативно-технічної документації. Вищезазначеними методами визначають показники, що характеризують якість сировини, а також зміни, які відбуваються в харчових продуктах при виробництві, зберіганні, транспортуванні та реалізації. Хімічні методи, як правило, не потребують будь-яких спеціальних приладів. Для їх виконання потрібні хімічні реактиви, хімічний посуд, хімічні скляні прилади, аналітичні ваги та спеціально обладнане приміщення.

**4. Визначення вмісту нафтопродуктів у зливних водах підприємств: спектрофотометрія у УФ-області спектру, флуориметрія їх можливості і обмеження.** Найбільш широко поширеними забруднювачами зливних вод є нафтопродукти – це не ідентифікована група вуглеводнів нафти, мазуту, гасу, масел і їх домішок, які внаслідок високої токсичності, належать, за даними ЮНЕСКО, до числа десяти найбільш небезпечних забруднювачів навколишнього середовища.

*Спектрофотометрія (абсорбційна)* – фізико-хімічний метод дослідження розчинів і твердих речовин, заснований на вивченні спектрів поглинання в ультрафіолетовій (200 – 400 нм), видимій (400 – 760 нм) та інфрачервоній (>760 нм) областях спектра.

Оптичні властивості чистої води також істотно відрізняються від властивостей води, забрудненої нафтопродуктами. Для чистої води в океані довжина хвилі максимально розсіяного світла в близькій УФ і видимій області спектра дорівнює 470 нм, коефіцієнт заломлення  $n=1,3$ .

У забрудненій нафтопродуктами воді за рахунок електронних переходів легкі фракції нафти, що є присутніми у нафтових плівках на поверхні води і поглинаючі випромінювання в області 300 нм, можуть давати люмінесценцію в діапазоні 360 – 460 нм; більш важкі фракції поглинають в області 370 нм і дають люмінесценцію в області 520 нм.

При вимірі відбитого УФ випромінювання можна зафіксувати сиру нафту і важкі нафтопродукти, прозорі нафтопродукти фіксуються дещо складніше.

*Флуориметрія* – визначення концентрації речовини за інтенсивністю флуоресценції, що виникає при опромінюванні речовини світловим випромінюванням певної довжини хвилі, наприклад, ультрафіолетовим промінням.

Методика виявлення нафтових плям на основі спектрів флуоресценції дозволяє при використанні декількох довжин хвиль збудження (гелій-кадмієвий, ексимерний, аргонний, лазери з довжиною хвилі, що перебудовується, рубіновий) розрізняти до декількох десятків сортів нафти. Однак, при цьому варто звернути увагу на усунення фонової люмінесценції від мікроорганізмів морського середовища.

**5. Газова хроматографія.** *Газова хроматографія* – фізико-хімічний метод розподілу речовин, заснований на розподілі компонентів аналізованої суміші між двома незмішуваними та рухомими відносно одна одної фазами, де в якості рухомої фази виступає газ (газ-носій), а в якості нерухомої фази – твердий сорбент або рідина, нанесена на інертний твердий носій або внутрішні стінки колони.

Газова хроматографія є одним із найефективніших і найпоширеніших методів розділення та визначення хімічних сполук, особливо органічних, які можуть перебувати в газо- або пароподібному стані за температури до 300-400 °С. Успішне використання газової хроматографії пояснюється її значними перевагами перед іншими методами аналізу. Передусім газовій хроматографії притаманна висока роздільна здатність, зумовлена можливістю використання капілярних колонок довжиною до декількох десятків метрів і діаметром 0,2 – 1 мм, а також можливість проведення аналізу як в ізотермічному, так і в програмованому термічному режимах.

До речовин, які можна визначати методом газової хроматографії, ставлять такі вимоги:

- мають бути леткими;
- мають бути термостійкими, тобто при переведенні в газоподібний стан вони не повинні руйнуватися.

Рухому фазу у газовій хроматографії інакше називають газ- носій, чим підкреслюють не тільки хімічну, а й адсорбційну інертність рухомої фази, тобто відсутність з її боку впливу на селективність розділення.

Особливості газової хроматографії, поза сумнівом, пов'язані з її перевагами в порівнянні з іншими фізико-хімічними методами експертного дослідження об'єктів.

**Перевагами газової хроматографії є:**

- простота апаратурного оформлення;
- широкі межі застосування (можна визначати сполуки, для яких досягається тиск насиченої пари 0,001 – 1 мм.рт.ст.);
- можливість визначення з високою точністю малих кількостей газів органічних сполук з високою точністю;
- швидкість аналізу;
- широкий вибір сорбентів і нерухомих фаз;
- висока гнучкість зміни умов розділення;
- можливість здійснення хімічних реакцій в хроматографічній колонці або детекторі, що розширює круг аналізованих сполук (реакційна газова хроматографія);
- підвищення інформативності при поєднанні з різними інструментальними методами (мас-спектрометрією і ІК(Фур'є)-спектрометрією).

**6. Визначення залпових викидів тестовими методами.** *Залпові викиди* – викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря, які кількісно і якісно передбачені технологічними регламентами виробництв.

При їх визначенні нерідко користуються тестовими методами. *Тест-системи* – це інструмент, що дозволяє проводити експрес-визначення речовин. Тест-системи можуть бути використані для якісного виявлення компонентів, напівкількісного і кількісного їх визначення.

За принципом дії розрізняють фізичні, хімічні, біохімічні і біологічні тест-системи.

Фізичних тест-методів небагато, і вони не грають великої ролі в практиці хімічного аналізу.

У хімічних тест-методах використовують аналітичні реакції і реагенти, які забезпечують отримання візуально спостережуваного і легко вимірюваного ефекту, наприклад інтенсивність забарвлення паперу або довжину забарвленої частини трубки.

В якості тест-систем використовують індикаторний папір і смужки, трубки, таблетки та порошок, аерозольні упаковки, розчини в ампулах і крапельницях і ін.

Тест-методи і відповідні пристрої дозволяють різко знизити витрати на регламентний екоаналітичний контроль. Наприклад, вміст необхідного компонента можуть визначати, порівнюючи інтенсивність забарвлення таблетки з колірною шкалою або вимірюючи світловідбивання за допомогою портативних фотометрів; рН розчину визначають індикаторним папером, за зміною його кольору. Застосування тестового паперу дозволяє проводити якісний аналіз на такі речовини, як алюміній, амоній, миш'як, вільні галогени і

багато іншого. За допомогою дво- і тризонного паперу отримують більш чітку колірну відмінність і можливість оцінити проміжні значення.

**7. Методи атомно-абсорбційної спектрофотометрії в контролі довкілля, принципи і обмеження.** Атомно-абсорбційний аналіз використовується для визначення багатьох елементів (в основному металів) в геологічних об'єктах. Сучасні методики дозволяють визначити вміст майже 70 елементів періодичної системи.

Атомно-абсорбційна спектрофотометрія найбільш широко розроблена для роботи з рідкими речовинами. Виходячи з цього, для проведення аналізу виконують такі операції:

- проводять пробовідбір (відбирають частину речовини від об'єкта аналізу, яка максимально відображає його хімічний склад);
- готують серію робочих градувальних розчинів, що охоплюють необхідний діапазон градувального графіка;
- готують до роботи атомно-абсорбційний спектрометр для реєстрації сигналу в оптимальних умовах абсорбції досліджуваного елемента;
- вводять аналізовану речовину в атомізатор, створюють поглинаючий шар атомної пари і проводять вимірювання аналітичного сигналу;
- послідовно вводячи в атомізатор градувальні розчини, отримують градувальну характеристику (функціональну залежність між аналітичним сигналом і концентрацією елемента в градувальному розчині). З її використанням визначають концентрацію досліджуваного елемента в розчині проби і у вихідній пробі.

Переваги методу: простота, висока селективність, малий вплив складу проби на результати аналізу. Обмеження методу: неможливість одночасного визначення декількох елементів при використанні лінійчатих джерел випромінювання і, як правило, необхідність переведення проб в розчин.

**8. Методи пробовідбору зразків води, ґрунту, повітря. ГДК забруднюючих складових.** Проби повітря відбирають переважно аспіраційним методом, пропускаючи повітря крізь поглинальну систему. Поглиначі, які при цьому використовують, можна розподілити на три групи:

- рідкі поглиначі – розчини кислот, лугів, солей (наприклад, аміак поглинають розчином сульфатної кислоти);
- тверді поглиначі – гідрофільні неорганічні матеріали (силікагель та молекулярні сита), гідрофобні (активоване вугілля), синтетичні макропористі органічні матеріали;
- фільтрувальні матеріали – використовують для вловлювання твердих аерозолів, після аспірації їх розчиняють у розчинах кислот чи лугів і отримані розчини аналізують.

У практиці використовують механічні, теплові, магнітні, електричні, оптичні, хроматографічні мас-спектральні газоаналізатори.

Дослідження ґрунту – це важливий інструмент для оцінки його потенціалу чи забруднення.

Зразки проб ґрунтів відбираються за допомогою спеціальних інструментів (пробовідбірника або бура). Такі інструменти необхідні для відбору проб ґрунтів на глибині більше ніж 15 см.

*Послідовна методика відбору проб ґрунтів.*

– Приготуйте необхідні для відбору проб ґрунтів інструменти (бур, пластикове відро, рукавиці, коробка для проб ґрунтів).

– Глибина відбору проб ґрунтів може становити від 20 до 90 см в залежності від того, що саме буде досліджуватись у відібраній пробі ґрунту.

– Відбір проб ґрунту проводять при хорошій погоді до настання спеки зранку або ввечері. Важливо, щоб відібрана проба була максимально сухою.

– Якщо рельєф ділянки однорідний, то пробу ґрунту відбирають за методом конверта, якщо рельєф ділянки неоднорідний, то ділянку умовно розділяють на ту кількість частин, яка відповідає зміні рельєфу, з кожної умовно виділеної ділянки відбирають середню пробу ґрунту за методом конверта або серпантина.

– Коли відро буде наповнене, ґрунт добре перемішують руками, висипають на землю і ділять на чотири частини (квартують). З кожної четвертої частини беруть жменю землі і насипають в коробку для зразків. Коробку заповнюють на  $\frac{3}{4}$  об'єму.

– Коробку з відібраною пробою ґрунту підписують. На карті досліджуваної ділянки зазначають місця відбору проб ґрунтів.

– Відібрані проби ґрунту максимально швидко направляють до аналітичної лабораторії.

При відборі проб води з відкритої водойми, чи колодязя вимірюють її температуру (безпосередньо у джерелі води). Термометр опускають у воду на 5 – 8 хв., потім швидко витягають і знімають показники температури води.

Відбір проб води з відкритих водойм та колодязів проводиться за допомогою батометрів різних конструкцій, які забезпечуються подвійним шпагатом: для опускання приладу до заданої глибини та для відкривання корка судини на цій глибині.

Для відбору проб води з проточних водойм (ріка, струмок) сконструйовано батометр з стабілізатором, який спрямовує горловину судини проти течії.

Проби повинні бути доставлені в лабораторію якомога швидше.

До відібраної проби додають супровідний бланк, у якому вказують адресні координати, вид джерела, куди направляється проба, мету аналізу, дату і час відбору проби, підпис посадової особи, яка відбирала цю пробу.

Гранично допустима концентрація (ГДК) – кількість шкідливої речовини в навколишньому середовищі, яка за постійного контакту або взаємодії за певний проміжок часу не впливає на здоров'я людини і не спричинює небажаних наслідків у майбутніх поколіннях

## **Питання для самоконтролю**

1. Що розуміють під забрудненням середовища?
2. Як класифікують забруднення?
3. Як класифікують хімічні забруднення?
4. Як хімічні забруднення впливають на здоров'я людини і довкілля?
6. Як пестициди впливають на здоров'я людини?
7. Які надотруйні речовини негативно впливають на довкілля?
8. У чому суть газової хроматографії?
9. Які вимоги до речовин в газовій хроматографії?
10. Які переваги має газова хроматографія?

### Тести

1. Безпосередньо акцепторами забруднених речовин є:
  - А) атмосфера, вода, ґрунт;
  - Б) рослини, тварини, гриби;
  - В) мікроорганізми, бактерії;
  - Г) людський організм.
2. Хімічні сполуки, які використовують у сільському господарстві для боротьби з шкідниками та хворобами рослин, називаються:
  - А) пестициди;
  - Б) канцерогени;
  - В) мутагени;
  - Г) миючі засоби.
3. Викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря, які кількісно і якісно передбачені технологічними регламентами виробництва:
  - А) стандартні викиди;
  - Б) регламентовані викиди;
  - В) постійні викиди;
  - Г) залпові викиди.
4. ГДК бензопірену дорівнює:
  - А) від  $10^{-9}$  до  $10^{-12}$ ;
  - Б) від  $10^{-9}$  до  $10^{-10}$ ;
  - В) від  $10^{-6}$  до  $10^{-9}$ ;
  - Г) від  $10^6$  до  $10^9$ .
5. Принцип хімічного методу аналізу заснован:
  - А) на розподілі компонентів аналізованої суміші між двома незмішуваними та рухомими відносно одна одної фазами;
  - Б) на вивченні спектрів поглинання в ультрафіолетовій (200-400 нм), видимій (400-760 нм) та інфрачервоній (>760 нм) областях спектра;
  - В) на хімічних реакціях речовини, яка досліджується, з використанням певних реагентів та індикаторів;
  - Г) жодна з відповідей.
6. Спектр електромагнітного випромінювання в інфрачервоній області спектра має діапазон:



- А) від 760 до 1000 нм;
- Б) від 200 до 380 нм;
- В) від 100 до 38 нм;
- Г) від 100 до 380 нм.

7. Вимоги до речовин в газовій хроматографії:

- А) повинні бути леткими;
- Б) повинні бути термостійкими (при переведенні в газоподібний не повинні руйнуватися);
- В) мають високу хімічну та фізичнустабільність;
- Г) мають низьку вартість та недефіцитність.

8. Атомно-абсорбційний спектральний аналіз – це:

- А) метод визначення елементного складу речовини за її електромагнітним або ізотопному спектру;
- Б) сукупність методів елементного аналізу, які ґрунтуються на вивченні спектрів випускання вільних атомів та іонів у газовій фазі;
- В) метод аналізу, який проводиться за селективним поглинанням світла атомами речовини, переведеної в атомарний газоподібний стан;
- Г) метод вимірювання випромінювання, що випускається елементами в пробі, яка поміщена в індуктивно-пов'язану плазму.

9. Способи відбору проб повітря:

- А) обмінний, серійний і аспіраційний;
- Б) обмінний, вакуумний і аспіраційний;
- В) серійний, змішаний і обмінний;
- Г) одноразовий, серійний і пропорційний.

10. В яких одиницях вимірюється потужність викиду (кількість речовин, що викидається в атмосферне повітря за одиницю часу):

- А) г/с;
- Б) г/год;
- В) кг/год;
- Г) мг/с.

## Лекція 7. Фізичні методи технічного аналізу

**Мета:** розглянути емісійний спектральний метод аналізу, виділити його переваги, ознайомитися з рентгенофлуоресцентним методом аналізу, з'ясувати дослідження дефектів структури та форм знаходження шкідливих домішок в структурі сплавів.

### План

1. Емісійний спектральний аналіз.
2. Джерела збудження спектрів.
3. Об'єкти аналізу.
4. Рентгенофлуоресцентний аналіз.
5. Локальний спектральний аналіз, дослідження дефектів структури та форм знаходження шкідливих домішок в структурі сплавів.

**Основні терміни та поняття:** спектр, спектральний аналіз, спектральна лінія, атомно-емісійний спектральний аналіз, емісійний спектральний аналіз, рентгенофлуоресцентний аналіз.

**1. Емісійний спектральний аналіз.** Мета практичного емісійного спектрального аналізу полягає в якісному виявленні, в напівкількісному або точному кількісному визначенні елементів в аналізованій речовині. Спектральний аналіз (за винятком деяких особливих випадків) не придатний для визначення типів зв'язків між елементами, тобто види з'єднань, присутніх в зразку.

Атомно-емісійний спектральний аналіз (АЕСА) – метод елементного аналізу, заснований на вивченні спектрів випускання вільний атомів та іонів у газовій фазі в області довжин хвиль 150 – 800 нм.

Пробу досліджуваної речовини вводять в джерело випромінювання, де відбуваються її випаровування, дисоціація молекул і збудження атомів (іонів), що утворилися. Останні випускають характерне випромінювання, яке надходить в реєструючий пристрій спектрального приладу.

В АЕСА аналітичним сигналом є випромінювання, що випускається збудженими атомами. Його сприймають візуально (спектроскопи й стилоскопи), реєструють на фотопластинці (спектрографи), перетворюють в електричний сигнал за допомогою фотоелементів і фотомножників.

При *якісному* АЕСА спектри проб порівнюють зі спектрами відомих елементів, наведених у відповідних атласах і таблицях спектральних ліній, і таким чином встановлюють елементний склад аналізованого речовини.

При *кількісному* аналізі визначають кількість (концентрацію) шуканого елемента в аналізованому речовині по залежності величини аналітичного сигналу (щільність почорніння або оптичний щільність аналітичної лінії на

фотопластинці; світловий потік на фотоелектричний приймач) шуканого елемента від його змісту в пробі.

Емісійні спектри бувають лінійчасті, смугасті та безперервні (рис. 7.1). Лінійчасті спектри (а) емітують атоми та йони розжарених газів та парів. Смугасті спектри (б) виникають при випромінюванні світла розжареною паровою молекулою. Суцільні спектри (в) емітують розжарені рідини та тверді тіла.

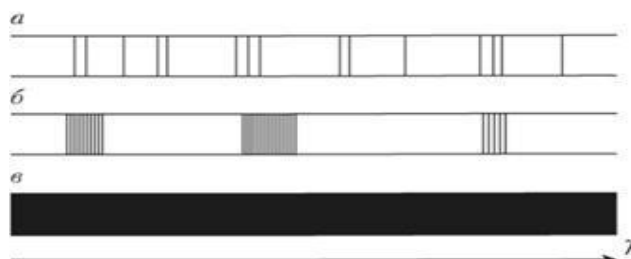


Рис. 7.1. Типи спектрів

Чутливість і точність АЕСА залежать головним чином від фізичних характеристик джерел збудження спектрів:

- температури;
- концентрації електронів;
- часу перебування атомів у зоні збудження спектрів;
- стабільності режиму джерела.

Для вирішення конкретної аналітичної задачі необхідно обрати відповідне джерело випромінювання, домогтися оптимізації його характеристик за допомогою різних прийомів - використання інертної атмосфери, накладення магнітного поля, введення спеціальних речовин, що стабілізують температуру розряду, ступінь іонізації атомів.

Атомно-емісійний спектральний аналіз - це метод визначення хімічного складу речовини по спектру випромінювання його атомів під впливом джерела збудження (дуга, іскра, полум'я, плазма).

Збудження атомів відбувається при переході одного або декількох електронів на більш віддалений енергетичний рівень. У нормальному стані (незбудженому) атом має найменшу енергію  $E_0$ . У збудженому (нестійкому) стані атом може перебувати дуже короткий час ( $\approx 10^{-7} - 10^{-8}$  с.) і завжди прагне зайняти нормальний незбуджений стан. При цьому атом віддає надлишкову енергію у вигляді випромінювання фотона (7.1).

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

(7.1)

де:  $E_2, E_1$  – енергія верхнього і нижнього рівня;  
 $\nu$  – частота;

$c$  – швидкість світла;  
 $\lambda$  – довжина хвилі випромінювання;  
 $h$  – постійна Планка.

Для переходу атома на більш високий енергетичний рівень йому необхідно передати енергію звану потенціалом збудження. Найменша енергія необхідна для відриву від незбудженого атома його зовнішнього валентного електрона - потенціал іонізації (енергія збудження).

Спектральна лінія – випромінювання якої-небудь однієї довжини хвилі, відповідна певному енергетичному переходу збудженого атома.

Інтенсивність спектральної лінії ( $I$ ) прямо пропорційна числу збуджених часток ( $N^*$ ), так як збудження атомів має термічну природу. Збуджені і незбуджені атоми знаходяться між собою в термодинамічній рівновазі, яка описується рівнянням Больцмана (7.2):

$$\frac{N^*}{N^0} = \frac{g^*}{g^0} * e^{-\frac{E}{kT}} \quad \frac{N^*}{N^0} = \frac{g^*}{g^0} * e^{-\frac{E}{kT}}$$

(7.2)

де:  $N^0$   $N^0$  – число незбуджених атомів;

$g^*$ ,  $g^0$   $g^0$  – число енергетичних рівнів, що мають однакові енергії зі збудженим і основним станами;

$E$  – енергія збудження;

$k$  – постійна Больцмана;

$T$  – температура.

Таким чином, при постійній температурі  $N^*$  прямо пропорційно  $N^0 N^0$ , тобто фактично загальної кількості даних атомів в пробі. Загальна кількість атомів прямопропорційна концентрації ( $c$ ) елемента в пробі.

В атомно-емісійному спектральному аналізі (АЕСА) вирішальне значення має правильний вибір умов атомізації і вимірювання аналітичного сигналу, тому в реальних умовах АЕСА використовується формула Ломакіна-Шайбі (7.3):

$$I = a \cdot c^b, \quad (7.3)$$

де:  $I$  – інтенсивність спектральної лінії;

$c$  – концентрація елемента в пробі;

$a$  і  $b$  – постійні, які залежать від швидкості надходження даного елемента з пробки у хмару розряду, умов збудження та самопоглинання спектральних ліній.

Атомно-емісійні спектрометри складаються з атомізаторів і джерел збудження, монохроматорів, приймача випромінювання та реєструючого пристрою.

Для переведення речовини в газоподібний атомний стан (атомізації) застосовують атомізатори, для збудження атомів – джерела збудження, які часто конструктивно об'єднані.

Основним недоліком методу є невисока точність (погрішність перебуває в межах 10 – 20 %), що обмежує його застосування в кількісному аналізі.

Переваги методу АЕСА:

– висока селективність і багатоеlementність (у ряді випадків він дозволяє напівкількісно оцінити зміст близько 80 елементів), що робить його незамінним якісним методом у геології, ґрунтознавстві, біології, медицині, криміналістиці й, природно, при моніторингу об'єктів навколишнього середовища;

– його використовують для визначення мікроелементів у ґрунтах і біологічних об'єктах;

– емісійна полум'яна спектроскопія – зручний і швидкий метод визначення більше 40 елементів;

– це найпоширеніший, чутливий і відтворюваний метод визначення лужних і лужно-земельних металів у водах, біологічних об'єктах, ґрунтах.

**2. Джерела збудження спектрів.** Атомно-емісійні спектрометри складаються з атомізаторів і джерел збудження, монохроматорів, приймача випромінювання та реєструючого пристрою.

Атомно-емісійний спектральний аналіз – це метод визначення хімічного складу речовини по спектру випромінювання його атомів під впливом джерела збудження (*дуга, іскра, полум'я, плазма*).

Варіант АЕС із атомізацією у полум'ї називають методом емісійної фотометрії полум'я. В ньому розпилену за допомогою форсунки аналізовану пробу (розчин) подають у полум'я пальника.

*Полум'я* – низькотемпературне джерело атомізації й збудження. Залежно від природи горючої суміші температура полум'я може становити від 1500 (світільний газ (СО) – повітря) до 3000 °С ( $C_2H_2$   $C_2H_2$  –  $N_2$   $N_2O$ ).

Такі температури використовуються для визначення легко збуджуваних елементів – лужних (Na, K) і лужно-земельних (Ca, Sr, Ba) металів. Для них метод фотометрії полум'я є одним із самих чутливих (межі виявлення до  $10^{-7}$  % мас). Спектр речовин, збуджених у полум'ї складається, в основному, з резонансних ліній.

Важливою перевагою полум'я є висока стабільність і пов'язана з нею добра відтворюваність результатів вимірів ( $S_r = 0,01 \div 0,05$ ).

В АЕС використовують також *дугові розряди* постійного і перемінного струму. Дуговий атомізатор складається з пари електродів (найчастіше вугільних), між якими пропускають електричний розряд. Нижній електрод має поглиблення, в яке поміщають пробу. Таким чином, дуговий розряд найбільш зручний для аналізу твердих проб. Для аналізу розчинів пробу попередньо випарюють разом з інертним порошкоподібним матеріалом (колектором), а

потім поміщають у поглиблення електрода. Якщо аналізована проба – метал (сплав), то вона безпосередньо служить нижнім електродом.

Температура дугового розряду істотно вище, ніж температура полум'я (3000 – 7000 °С). Таких температур достатньо для ефективної атомізації й збудження більшості елементів (крім найбільш важко збуджуваних неметалів – галогенів). Для більшості елементів межі виявлення в дуговому розряді на один-два порядки нижче, ніж у полум'ї. Дугові атомізатори відрізняються невисокою стабільністю роботи. Одна з найбільш важливих областей їх застосування – якісний аналіз.

Для генерації дугового та іскрового розрядів використовують тіж самі пристрої, а вибір типу розряду здійснюється перемиканням електричної схеми. Іскровий атомізатор теж призначений для аналізу твердих зразків. Ефективна температура атомізації досягає 10000 °С. Цієї температури достатньо для збудження важко збуджуваних елементів (галогенів). Іскровий розряд більш стабільний, ніж дуговий, тому відтворюваність результатів вище ( $S_r = 0,05 \div 0,1$ ).

*Індуктивно зв'язана плазма (ІЗП)* – сучасніше джерело атомізації, що має найкращі аналітичні показники та метрологічні характеристики.

Атомізатор з ІЗП являє собою плазменний пальник особливої конструкції, що складається із трьох концентричних кварцових трубок. В них з великою швидкістю подають потоки чистого аргону. Самий внутрішній потік служить для вприскування розчину проби, середній є плазмоутворюючим, а зовнішній служить для охолодження плазми; витрата аргону в цьому потоці особливо велика (10 – 20 л/хв). Аргонова плазма ініціюється (підпалюється) іскровим розрядом, а потім стабілізується за допомогою високочастотної індуктивної котушки, що оточує верхню частину пальника. При цьому виникає сильний кільцевий струм заряджених часток, що перебувають у плазмі (іонів  $Ag^+$  і вільних електронів). Температура аргонової плазми змінюється по висоті пальника й становить 6000-10000 °С. Метод ІЗП-АЕС характеризується універсальністю (збуджується більшість елементів), високою чутливістю, доброю відтворюваністю й широким діапазоном визначуваних концентрацій. Основний фактор, що стримує застосування ІЗП в аналітичній практиці – висока вартість пристроїв й матеріалів, що витрачаються (аргону високої чистоти).

**3. Об'єкти аналізу.** За допомогою спектрального аналізу можна визначати як атомний (елементарний), так і молекулярний склад речовини. Спектральний аналіз дозволяє проводити якісний аналіз окремих компонентів аналізованої проби і кількісне визначення їх концентрацій.

Речовини з дуже близькими хімічними властивостями, які важко або навіть неможливо аналізувати хімічними методами, легко визначаються спектрально. Наприклад, відносно просто виконується аналіз суміші рідкоземельних елементів або суміші інертних газів. За допомогою

спектрального аналізу можна визначати ізомерні органічні сполуки з дуже близькими хімічними властивостями.

*Атомний спектральний аналіз* використовують для аналізу найрізноманітніших об'єктів. Область його застосування дуже широка: чорна та кольорова металургія, машинобудування, геологія, хімія, біологія, астрофізика і багато інших галузей науки та промисловості.

Область використання молекулярного спектрального аналізу охоплює головним чином органічні речовини, хоча можна з успіхом аналізувати і неорганічні сполуки. *Молекулярний спектральний аналіз* впроваджується головним чином в хімічній, нафтопереробній та хіміко-фармацевтичній промисловості.

Чутливість спектрального аналізу дуже висока. Мінімальна концентрація визначається речовини, яка може бути виявлена і виміряна спектральними методами, коливається в широких межах залежно від властивостей цієї речовини і складу аналізованої проби. Прямим аналізом при визначенні більшості металів і ряду інших елементів порівняно легко досягається чутливість  $10^{-3} - 10^{-3}$ , а для деяких речовин навіть  $10^{-5} - 10^{-5} - 10^{-6} - 10^{-6}$  %. І тільки в особливо несприятливих випадках чутливість зменшується до  $10^{-1} - 10^{-1} - 10^{-2} - 10^{-2}$  %. Застосування попереднього відділення домішок від основи проби дозволяє сильно (часто в тисячі разів) підвищити чутливість аналізу. Завдяки високій чутливості атомний спектральний аналіз широко застосовується для аналізу чистих і особливо чистих металів, в геохімії та ґрунтознавстві для визначення мікроконцентрацій різних елементів, у тому числі рідкісних і розсіяних, у промисловості атомних і напівпровідникових матеріалів.

**4. Рентгенофлуоресцентний аналіз.** *Рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА)* – один із сучасних спектроскопічних методів дослідження речовини з метою отримання його елементного складу, тобто його елементного аналізу. За допомогою нього можуть бути знайдені різні елементи від Берилію (Be) до Урану (U).

Метод РФА заснований на зборі та подальшому аналізі спектра, що виникає при опроміненні досліджуваного матеріалу рентгенівським випромінюванням. При взаємодії з високоенергетичних фотонами атоми речовини переходять в збуджений стан, що проявляється у вигляді переходу електронів з нижніх орбіталей на більш високі енергетичні рівні аж до іонізації атома. У збудженому стані атом перебуває вкрай малий час, порядку однієї мікросекунди, після чого повертається в спокійне положення (основний стан). При цьому електрони із зовнішніх оболонок заповнюють утворилися вакантні місця, а надлишок енергії або випускається у вигляді фотона, або енергія передається іншому електрону із зовнішніх оболонок. При цьому кожен атом випускає фотон з енергією строго певного значення, наприклад залізо при опроміненні рентгенівськими променями випускає фотони  $K_{\alpha} K_{\alpha} = 6,4$  кеВ. Далі відповідно по енергії і кількості квантів судять про будову речовини.

Як джерело випромінювання можуть використовуватися як рентгенівські трубки, так і ізотопи будь-яких елементів. Оскільки кожна країна має свої вимоги до ввезення та вивезення випромінюючих ізотопів, у виробництві рентгенофлуоресцентної техніки останнім часом намагаються використовувати, як правило, рентгенівську трубку. Трубки можуть бути як з родієвим, так і з мідним, молібденовим, срібним або іншим анодом. Анод трубки, в деяких випадках, вибирається в залежності від типу завдання (елементів, що вимагають аналізу), для вирішення якої буде використовуватися даний прилад. Для різних груп елементів використовуються різні значення сили струму і напруги на трубці.

Для дослідження легких елементів цілком достатньо встановити напругу 10 кВ, для середніх 20 – 30 кВ, для важких – 40 – 50 кВ. Крім того, при дослідженні легких елементів великий вплив на спектр надає атмосфера, тому камеру зі зразком або вакуумують або заповнюють гелієм. Після порушення спектр реєструється на спеціальному детекторі. Чим краще спектральний дозвіл детектора, тим точніше він зможе відокремлювати один від одного фотони від різних елементів, що в свою чергу позначиться і на точності самого приладу.

Після потрапляння на детектор фотон перетворюється в імпульс напруги, який в свою чергу підраховується лічильної електронікою і нарешті передається на комп'ютер. Нижче наведено приклад спектра, отриманий при аналізі корундовою ступки (вміст  $Al_2O_3$  більше 98 %, концентрації Ca, Ti порядку 0,05 %). По піках отриманого спектра можна якісно визначити, які елементи присутні в зразку. Для отримання точного кількісного вмісту необхідно обробити отриманий спектр за допомогою спеціальної програми калібрування (кількісної градування приладу). Калібрувальна програма повинна бути попередньо створена з використанням стандартних зразків, чий елементний склад точно відомий. Спрощено, при кількісному аналізі спектр невідомої речовини порівнюється зі спектрами отриманими при опроміненні стандартних зразків, таким чином виходить інформація про кількісний склад речовини.

Рентгенофлуоресцентний метод широко використовується в промисловості, наукових лабораторіях. Завдяки простоті, можливості експрес-аналізу, точності, відсутності складної пробопідготовки, сфери його застосування продовжують розширюватися. Найпоширенішим методом рентгенофлуоресцентного аналізу є метод внутрішнього стандарту.

### **5. Локальний спектральний аналіз, дослідження дефектів структури та форм знаходження шкідливих домішок в структурі сплавів.**

Спектральний аналіз є одним з найбільш ефективних методів аналізу складу матеріалу і виявлення дефектів в його структурі. Для обстеження якості зварних з'єднань, швів і стиків використовується діагностична технологія, яка називається стилоскопіювання. Цей метод дозволяє чітко визначити наявність в металі і різних сплавів певного складу легуючих елементів. Подібної



діагностичної процедурою піддають в обов'язковому порядку всі нагрівають металеві поверхні (котли, трубопроводи тощо) і зварні з'єднання.

Таким чином, можна контролювати якість і марку використовуваної зварювальної структури. Прилад для отримання та вивчення спектрів називається стилоскоп. Потужність цього апарату зумовлює його можливості. При обстеженні об'єкта за цією методикою відбуваються деякі незначні пошкодження. Саме тому вона легко застосовується при дослідженні окремих деталей і зварних конструкцій.

*Спектральний аналіз* – фізичний метод якісного і кількісного визначення складу речовини по його спектрами. Для експресного і маркувального аналізу хімічного складу сталей, чавунів і кольорових сплавів широко застосовуються спектрографи (ІСП-30, ДФС-13, ДФС-8) і квантометри (ДФС-41, ДФС-51, МФС-4, «Папуас-4»), в основу роботи яких покладено загальноприйнята схема емісійного спектрального аналізу. При проведенні аналізу між двома електродами, одним з яких є аналізована проба, порушується імпульсний електричний розряд. Випромінювання збуджених в розряді атомів елементів, що входять до складу проби, проходить через поліхроматор з увігнутими дифракційними ґратами і розкладається в спектр. Кожному хімічному елементу відповідає своя сукупність спектральних ліній, інтенсивність яких залежить від концентрації елемента в пробі.

При якісному аналізі отриманий спектр інтерпретують за допомогою таблиць і атласів спектрів елементів. Для кількісного аналізу проби з спектра вибирають одну або кілька аналітичних ліній кожного аналізованого елемента.

Інтенсивність ( $J$ ) спектральної лінії довжиною  $l$  пов'язана з концентрацією ( $c$ ) елемента в пробі залежністю (7.4):

$$J(l) = a \times cb, \quad (7.4)$$

де  $a$  і  $b$  - величини, що залежать від умов аналізу.

Сучасні прилади для спектрального аналізу, як правило, поєднані з ЕОМ, що дозволяють повністю автоматизувати аналіз спектрів.

Крім зазначених приладів на підприємствах знаходять застосування стилоскоп типу «Спектр» для швидкого візуального якісного та порівняльного кількісного аналізу чорних і кольорових сплавів у видимій області спектра. Переносний варіант стилоскоп (слу) дозволяє проводити такий аналіз в цехах, на складах, на великогабаритних деталях без руйнування поверхні.

Спектральний аналіз металів проводять по ГОСТам, а саме:

- сталей – ГОСТ 18895-81;
- титанових сплавів – ГОСТ 23902-79;
- алюмінієвих сплавів – ГОСТ 7727-75;

- магнієвих сплавів – ГОСТ 7728-79;
- мідно-цинкових сплавів – ГОСТ 9716.0-79, ГОСТ 9716.1-79, ГОСТ 9716.2-79, ГОСТ 9716.3-79.

Розроблено також методи і апаратура для локального спектрального аналізу, які дозволяють з високою точністю визначити хімічний склад металу площею менше 0,1 мм<sup>2</sup>. Спектральний аналіз проводять на зразках, або безпосередньо на виробі. Хімічний склад визначають по лініях спектра, який дають пари металу, що потрапляють в дугу спектроскопа. Кожному металу відповідає свій спектр, який дозволяє якісно і кількісно оцінити хімічний склад.

### Питання для самоконтролю

1. Які бувають емісійні спектри?
2. Де використовують спектральний аналіз?
3. Які переваги має емісійний спектральний аналіз?
4. Ким і в якому році був відкритий спектральний аналіз?
5. Яка залежність лежить в основі кількісного спектрального аналізу?
6. Які джерела збудження атомів та молекул в емісійному спектральному аналізі ви знаєте?
7. Дайте визначення «рентгенофлуоресцентний аналіз».
8. На чому заснований РФА?
9. Які джерела випромінювання використовують в РФА?
10. Де використовується рентгенофлуоресцентний аналіз?

### Тести

1. В основі емісійного спектрального аналізу лежить:
  - А) здатність атомів і молекул поглинати електромагнітне випромінювання;
  - Б) здатність атомів у збудженому стані випромінювати енергію;
  - В) здатність багатьох речовин реагувати з бромом;
  - Г) поглинання речовиною немонохроматичного світла.
2. При кількісному емісійному спектральному аналізі застосовують:
  - А) закон Ломакіна-Шайбі  $I = a \cdot c \cdot l^b$
  - Б) закон Бугера -Ламберта -Бера  $A = \epsilon \cdot c \cdot l$ ;
  - В) закон Ломакіна-Шайбі  $A = \epsilon \cdot c \cdot l$ ;
  - Г) закон Бугера-Ламберта-Бера  $I = a \cdot c \cdot l^b$ .
3. До емісійних спектрів не належить:
  - А) безперервний;
  - Б) лінійчастий;
  - В) смугастий;
  - Г) широкий.
4. Перевагами спектрального методу є:
  - А) висока чутливість;

- Б) мала маса зразка (10 – 100 мг);
- В) низька вартість методу;
- Г) можливість визначення у пробі 10 – 20 елементів.

5. Для проведення атомізації (збудження атомів) використовують:

- А) електричну дугу;
- Б) радіочастотний генератор;
- В) електричну плазму;
- Г) спектрофотометр.

6. Рентгенофлуоресцентний метод аналізу заснований на:

- А) залежності інтенсивності рентгенівського випромінювання від концентрації елемента в зразку;
- Б) залежності інтенсивності рентгенівського випромінювання від розміру елемента в зразку;
- В) залежності інтенсивності рентгенівського випромінювання від природи елемента в зразку;
- Г) залежності інтенсивності рентгенівського випромінювання від кількості елементів в зразку.

7. Які повинні будти аналітична форми проби при аналізі рентгенофлуоресцентним методом?

- А) тверді і рідкі проби;
- Б) рідкі і газові проби;
- В) тільки тверді;
- Г) тільки рідкі.

8. У якості джерела рентгенівського збудження використовується:

- А) вакуумна трубка;
- Б) радіочастотний генератор;
- В) індуктивно-зв'язана плазма;
- Г) індуктивний лазер.

9. Найпоширеніший метод рентгенофлуоресцентного аналізу:

- А) метод внутрішнього стандарту;
- Б) метод фундаментальних параметрів;
- В) метод зовнішнього стандарту;
- Г) метод розбавленої проби.

10. Похибка при аналізі рентгенофлуоресцентним методом складає:

- А) 0.1 %;
- Б) 1 %;
- В) 5 %;
- Г) більше 5 %.

## ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Юрченко О. І., Бугаєвський О. А., Дрозд А. В. Аналітична хімія. Загальні положення. Рівноваги. Якісний та кількісний аналіз : навч. посіб. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. 418 с.
2. Масленко С. Н., Величко В. В., Великонська Н. М., Перескока В. В. Аналітична хімія і методи аналізу: навч. посіб. Дніпропетровськ : НМетАУ, 2011. 162 с.
3. Чміленко А. Ф., Коробова І. В., Сидорова Л. П. Сучасна аналітична хімія. Дніпропетровськ : ДНУ, 2004. 358 с.
4. Чундак С. Ю., Барчій І. Є. Основи хімії комплексних сполук : навч. посіб. Ужгород : Вид-во УжНУ «Говерла», 2019. 133 с.
5. Базель Я. Р., Воронич О. Г., Кормош Ж. О. Практичний курс з аналітичної хімії. Луцьк : Вежа, 2004. 256 с.
6. Циганок Л. П., Бубель Т. О., Вишнікін А. Б., Вашкевич О. Ю. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу : навч. посіб. Дніпропетровськ : ДНУ ім. О. Гончара, 2014. 252 с.
7. Мельничук Д. О., Мельничук С. Д., Войціцький В. М. Аналітичні методи досліджень. Спектроскопічні методи аналізу: теоретичні основи і методики : навч. посіб. Київ : ЦП «Компринт», 2016. 289 с.
8. Мітрясова О. П. Хімічна екологія : навч. посіб. Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС., 2016. 318 с.
9. Сухарев С. М., Чундак С. Ю., Сухарева О. Ю. Основи екології та охорони довкілля: навч. посіб. Київ : Центр навчальної літератури, 2006. 394 с.
10. Руських В. П. Вступ до фаху: Металургія чорних металів. Металургія чавуну : навч. посіб. Маріуполь : ПДТУ, 2006. 146 с.
11. Воробець М. М., Сачко А. В., Кобаса І. М. Ідентифікація та методи виявлення фальсифікації : навч. посіб. Чернівці : Чернівецький нац. ун-т ім. Юрія Федьковича, 2017. 96 с.
12. Мудрий С. І., Кулик Ю. О., Якимович А. С. Рентгеноструктурний аналіз у матеріалознавстві: навч.-метод. посіб. Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2017. 226 с.
13. Назимок М. М., Артюх Т. М., Боровиков О. Я. Пробірний контроль. Методи аналізу дорогоцінних металів : підручник. Київ : Воля, 2010. 368 с.
14. Miguel Valcárcel Cases, Ángela I. López-Lorente, Ma Ángeles López-Jiménez, Foundations of Analytical Chemistry. Cordoba : «Springer», 2017. 486 p.

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Harvey D. Modern Analytical Chemistry. USA : McGraw-Hill Higher Education, 2000. 543 p.
2. Крайнюков О.М. Моніторинг довкілля : підручник. Харків: ХНУ ім. В.Н.Каразіна, 2009. 176 с.
3. Сачко А.В., Кондратьєва І.В., Кобаса І.М. Хіміко-аналітична експертиза об'єктів довкілля, сировини та харчових продуктів : метод. реком. до лаб. робіт. Чернівці : Рута, 2012. 32 с.
4. Bryan M. Ham, Aihui Ma Ham Analytical Chemistry: A Chemist and Laboratory Technician's Toolkit. USA : Wiley, 2015. 688 p.
5. Овчарук О. В., Овчарук В. І., Овчарук О. В., Хоміна В. Я., Мостіпан М. І., Кулик Г. А. Методи аналізу в агрономії та агроекології: навч. посіб. Кам'янець-Подільський, 2019. 361 с.
6. Harris D. C. Quantitative chemical analysis. 7-ed. New York : Freeman & company. 2007. 807 p.
7. Семенишин Д. І., Ларук М. М. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу. Львів : Львівська політехніка, 2015. 148 с.
8. Студеняк Я. І., Воронич О. Г., Сухарева О. Ю. Інструментальні методи аналізу : практикум. Ужгород, 2014. 129 с.
9. Мельничук Д. О., Мельничук С. Д., Войціцький В. М. Аналітичні методи досліджень. Спектроскопічні методи аналізу: теоретичні основи і методики: навч. посіб. Київ : ЦП «Компринт», 2016. 289 с.

## ГЛОСАРІЙ

**Автоматизація** – це створення кібернетичних машин, що виконують за певною програмою ряд операцій ( надходження проби, аналіз, результати аналізу).

**Атестація методик виконання вимірювань** – процедура встановлення відповідності методики метрологічним вимогам, що ставляться до неї.

**Атомно-абсорбційний спектральний аналіз** – метод аналізу, який проводиться за селективним поглинанням світла атомами речовини, переведеної в атомарний газоподібний стан.

**Арбітражний аналіз** – це аналіз, що проводять у разі необхідності отримання особливо точних відомостей про хімічний склад, при розбіжностях між заводом-постачальником і підприємством-споживачем, наприклад з приводу хімічного складу сировини.

**Газова хроматографія** – це фізико-хімічний метод розподілу речовин, заснований на розподілі компонентів аналізованої суміші між двома незмішуваними та рухомими відносно одна одної фазами.

**Гравіметричний аналіз** – це метод кількісного хімічного аналізу, в основі якого лежить точне вимірювання маси речовини, що визначається або її складових частин, які отримано після аналітичної реакції і виділення їх в хімічно чистому стані або у вигляді відповідних сполук.

**Гравіметрична форма** – сполука, у вигляді якої проводять зважування.

**Еталон** – це засіб вимірювань, призначений для відтворення і зберігання одиниці величини (або кратних або часткових значень одиниці величини).

**Забруднюючі речовини** – це речовини, які чинять негативну дію на навколишнє середовище або безпосередньо, або після хімічних змін в атмосфері, або в поєднанні з іншими забруднюючими речовинами та впливами.

**Залпові викиди** – викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря, які кількісно і якісно передбачені технологічними регламентами виробництв.

**ІЧ спектроскопія** – різновид молекулярної оптичної спектроскопії, оснований на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням в ІЧ діапазоні: між червоним краєм видимого спектра і початком короткохвильового радіодіапазону.

**Комплексонометрія** – титриметричний метод аналізу, що базується на реакціях утворення розчинних, дуже міцних комплексів полідентатних лігандів-комплексонів із катіонами лужноземельних та важких металів.

**Маркувальний аналіз** – це аналіз, що проводять для контролю хімічного складу і властивостей сировини і матеріалів, що надходять на підприємство.

**Металохромний індикатор** – комплексотворній реагент, здатно змінювати забарвлення при роботі з комерційними йонами металів и відновлювати її в точці еквівалентності або около неї.

**Монохроматичне випромінювання** – сукупність фотонів, що виділяються джерелом випромінювання, що мають практично однакову довжину хвилі.

**Непряме визначення** – визначення маси залишку речовини після повного видалення компонента, що визначається. Кількість визначуваної речовини розраховується по різниці мас до та після видалення.

**Осаджувана форма** – сполука, у вигляді якої осаджуваний компонент осаджується з розчину.

**Пестициди** – хімічні сполуки, які використовують у сільському господарстві для боротьби з шкідниками та хворобами рослин.

**Певірка засобів вимірювальної техніки** – це сукупність операцій, що включає перевірку, маркування та/або видачу документа про певірку засобу вимірювальної техніки, які встановлюють і підтверджують, що зазначений засіб відповідає встановленим вимогам.

**Пряме визначення** – визначення, при якому з аналізованої суміші видаляється визначуваний компонент, який зважують у вигляді окремої сполуки.

**Систематична похибка** – це складова загальної похибки вимірювань, що може залишатись постійною, чи закономірно змінюватись під час повторних вимірювань.

**Спектрофотометрія** – метод аналізу, що базується на визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання при певній довжині хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання досліджуваної речовини.

**Стандартизація розчину** – встановлення його точної концентрації з відносною похибкою, що звичайно не перевищує  $\pm 0,1\%$ .

**Тест-засоби** – компактні, легкі й звичайно дешеві прилади для тестування, набори фбо системи пристосувань для тестування.

**Тест-методи аналізу** – це прості й дешеві прийоми виявлення й визначення речовин, що не вимагають істотної підготовки проби, попереднього приготування розчинів

**Технічний аналіз** – це розділ аналітичної хімії, у якому вивчають методи визначення складу та властивостей сировини, допоміжних матеріалів та кінцевої продукції різних виробництв.

**Титрант** – реагент з точно відомим титром (концентрацією), що додається до досліджуваного розчину для кількісного аналізу речовин що містяться в ньому або їх елементів (іонів, функціональних груп).

**Точка еквівалентності** – момент у титриметричному аналізі, коли кількість доданого титранту є хімічно еквівалентною до кількості визначуваного компонента.

**Трилон Б** – натрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти.

**Флуориметрія** – визначення концентрації речовини за інтенсивністю флуоресценції, що виникає при опромінюванні речовини світловим випромінюванням певної довжини хвилі.

**Хелати** – клішнєподібні комплексні сполуки, які утворюються при взаємодії іонів металів з молекулами деяких органічних сполук, що містять солеутворюючу і комплексоутворюючу групи.

**Швидкісний метод** – це метод, що застосовують при поточному контролі проміжних і готових продуктів, з його допомогою встановлюють правильність технологічного режиму.



Навчальне видання  
(українською мовою)

Луганська Ольга Василівна

## ОСНОВИ ТЕХНІЧНОГО АНАЛІЗУ

Конспект лекцій для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності  
«Хімія» освітньо-професійної програми «Хімія»

Рецензент К.О. Домбровський  
Відповідальний за випуск О.А. Бражко  
Коректор А.Б. Полтавська