

## 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:

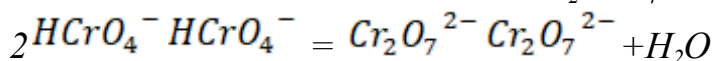
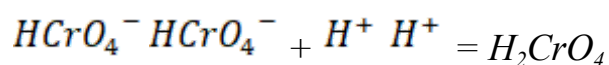
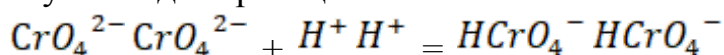
- хромазуrol S – для кількісного визначення Al, Cr, Sn, Y;

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

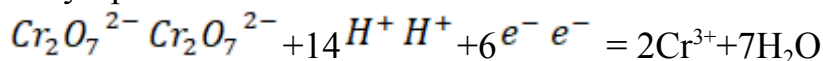
· піридилазоразорцин – для кількісного спектрофотометричного визначення V, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Ga, In, Nb, U.

*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:

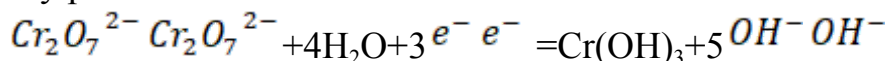


Кислим розчинам біхромату притаманні сильні окислювальні властивості:



$E_0 = 1,33V$

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).

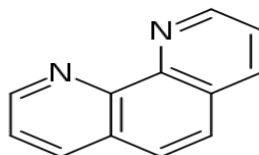
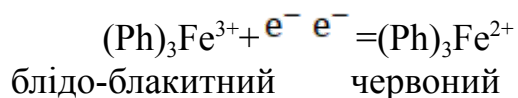


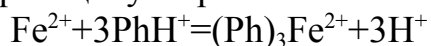
Рис. 5.2. Формула 1,10-фенантроліну

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 фєроїоном, 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 поділу, концентрування, маскування та інших допоміжних або попередніх операцій.

Одна з найбільш широких областей застосування органічних реагентів в аналітичній хімії – отримання комплексних сполук з іонами металів. Утворені продукти можуть володіти цінними хіміко-аналітичними властивостями: одні з них інтенсивно пофарбовані, причому їх забарвлення помітно відрізняється від забарвлення реагуючих речовин; інші здатні не тільки поглинати електромагнітне випромінювання видимого діапазону, а й віддавати його у вигляді флуоресцентного випромінювання; треті 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 неподіленої 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.

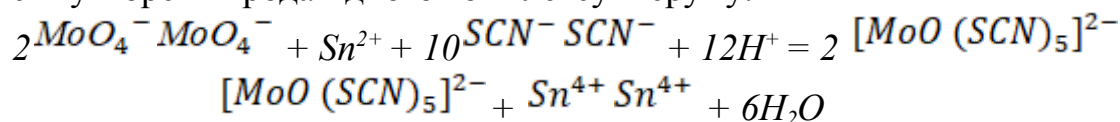
Металохромні індикатори повинні утворювати з катіонами металів розчинні комплексні сполуки, колір яких відрізняється від кольору вільного індикатора. Комплекси металів з титрантом повинні бути більш стійкими, ніж комплекси з індикатором.

**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.

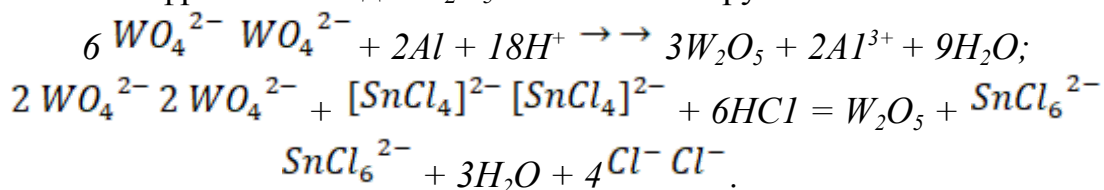
Експериментально виявлено зниження чутливості аналітичної реакції освіти роданідних комплексів з Молібденом при відновленні неорганічними відновниками. Таке ж явище спостерігається і при утворенні комплексів Молібдену з органічними реагентами.

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 фосфорновольфрамованадієвої 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 рН=12–13 комплексної сполуки Кальцію з арсеназо I червоно-фіолетового кольору. При рН=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 °С 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.

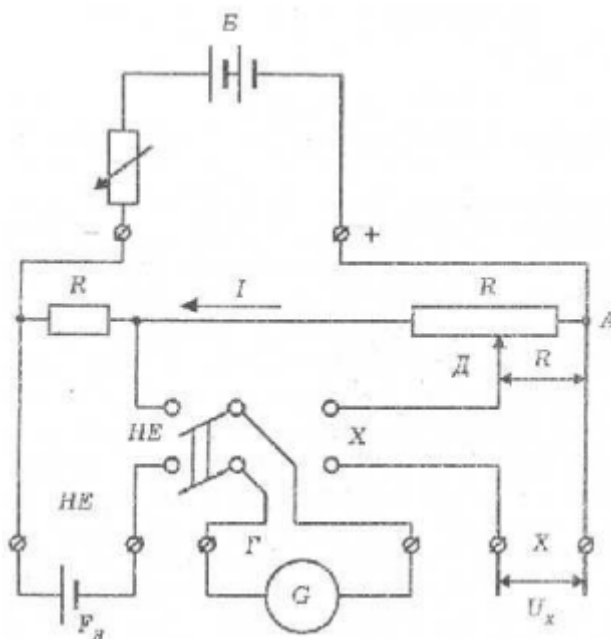


Рис. 5.3. Принципова схема потенціометра

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) газу;

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 поглинаючи 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 парою молекул. 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 %.