

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ ПАРАМЕТРІВ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

План лекції

- 5.1. Спектральний аналіз
 - 5.1.1. Атомно-абсорбційний аналіз
 - 5.1.2. Оптична спектроскопія
 - 5.1.3. Ядерний магнітний резонанс
- 5.2. Фотометричні методи
- 5.3. Хроматографія
 - 5.3.1. Прилади хроматографії
- 5.4. Експрес-метод аналізу складу повітря
- 5.5. Електрохімічні методи
 - 5.5.1. Потенціометричний метод
 - 5.8.3. Поляграфічний метод
 - 5.8.2. Кондуктометричний метод
 - 5.8.4. Вимірювальні прилади електрохімії

Методи аналізу вмісту речовини можуть бути як суто хімічними (якісний та кількісний аналізи) так і фізико-хімічними (інструментальні).

Такий розподіл пов'язаний з тим, що хімічні методи аналізу не завжди задовольняють сучасним вимогам, особливо при перевірці чистоти речовини. Всі речовини є, фактично, розчинами домішок в основному компоненті. Тому отримати абсолютно чисту речовину практично неможливо, оскільки у ній відразу відбувається "розчинювання" компонентів навколишнього середовища, тобто домішок.

В зв'язку з цим інструментальні методи аналізу займають головну роль при аналізуванні на виробництві, у сільському господарстві, медицині, криміналістиці, при контролі забруднення навколишнього середовища.

В кількісному аналізі важливу відіграють математичні методи, наприклад обробка результатів на ЕОМ, планування експериментів і т.д.

Поєднання різних інструментальних методів призвело до появи нових сучасних "гібридних методів", наприклад поєднання хроматографії з фотометрією дає хромато-фотометрію, застосовується хромато-мас-спектроскопія та ін.

5.1. Спектральний аналіз

Це фізичні методи визначення хімічного складу і будови речовин за її спектром. *Спектром* називають упорядковане за довжиною хвиль електромагнітного випромінювання. При збудженні речовин певною

енергією, у ній проходять зміни, які супроводжуються появою полос чи лінії в його спектрі.

Спектральний аналіз поділяється на:

- атомно-емісійний,
- абсорбційний, люмінесцентний,
- комбінаційного розсіювання,
- радіо – і рентгенівську спектроскопію.

За способом реєстрації спектру методи поділяють на візуальні, фотографічні й фотоелектричні, а прилади відповідно, на спектроскопи (стилоскопи), спектографи і спектрометри.

Даним методом визначають більше семидесяти елементів.

5.1.1. Атомно-абсорбційний аналіз

Атомно-абсорбційний аналіз – це метод визначення концентрації за поглинанням хмарою “пари” елемента монохро – матичного світла, довжина хвилі якого відповідає центру лінії поглинання. Аналіз проводять за найбільш чутливими до поглинання спектральними лініями, які відповідають переходам атомів з основного рівня на більш високий енергетичний рівень. Якщо молекули речовини поглинають світло у широких інтервалах хвиль, то поглинання “парою” атомів проходить у вузьких межах. У атомно - абсорбційному аналізі досліджувана речовина під дією теплової енергії розкладаються на атоми. Випромінювання й поглинання світла під дією зовнішньої енергії пов’язано з процесами переходу атомів з одного стаціонарного рівня на другий.

На рис. 5.1. зображена функціональна схема атомно –абсорбційного спектрофотометра.

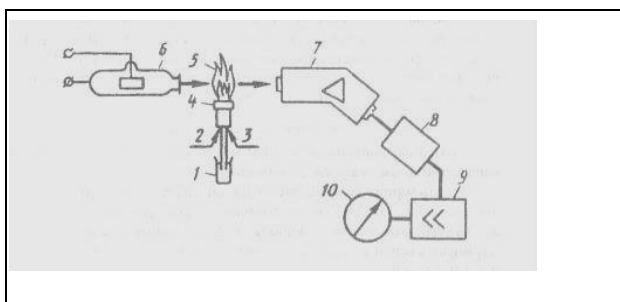


Рис. 5.1. функціональна схема атомно-абсорбційного спектрофотометра

1 – досліджуваний розчин; 2 – подача газу; 3 –подача повітря; 4- арозпилювач;5 – полум’я; 6 – катодна трубка; 7- монохроматор; 8 – 10 – блок підсилення і

У якості джерела світла використовують спеціальні лампи, що дають стабільне випромінювання. Загальний вигляд атомно-абсорбційного спектрофотометра зображений на рис. 5.2.

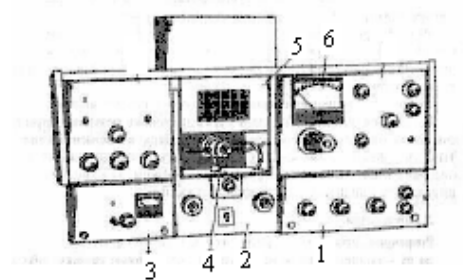


Рис. 5.2. Атомно-абсорбційний спектрофотометр “Сатурн”.

1 – спектральний блок; 2 – блок підготовки газу;
3 – стабілізатор; 4 – розпилювач;
5 – камера згорання; 6 – міліамперметр.

5.1.2. Оптична спектроскопія

При дії електромагнітного випромінювання на молекулу, з нею відбуваються певні зміни. Ці зміни залежать від енергії випромінювання (довжини хвилі). За цим параметром спектроскопію поділяють на УФ – (ультрафіолетову, довжина хвилі $\lambda = 10^{-6}$ см, енергія $E = 10$ еВ) і ІЧ – (інфрачервона, $\lambda = 10^{-3}$ см, $E = 1$ еВ) – спектроскопію.

Основним принципом будь – якого типу взаємодії випромінювання і речовини є квантоване поглинання енергії. При УФ – спектроскопії проходить перехід електрона на збуджену орбіту, ІЧ – спектроскопія це збудження коливань атома в молекулі. Для цього необхідна строго визначена величина енергії.

В основі оптичної спектроскопії лежить закон Бугера-Ламберта-Бера, що встановлює залежність між величиною поглиненої енергії й кількістю речовини. Потік паралельного проміння монохроматичного світла проходячи через гомогенне поглинаюче середовище послаблюється за експонентою:

$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c} \quad (5.1)$$

де: J – інтенсивність потоку світла, що пройшов через розчин; J_0 – інтенсивність потоку світла, що падає на розчин; ε – коефіцієнт світлопоглинання; l – товщина шару забарвленого розчину; c – молярна концентрація речовини. Після логарифмування одержимо:

$$\lg \frac{J_0}{J} = \varepsilon \cdot l \cdot c = D, \quad (5.2)$$

де: D – оптична густина розчину.

Процеси поглинання вивчають на спектрофотометрах. Принцип роботи спектрофотометра: потік променів від джерела направляють на кювету із речовиною. Після кювети промені надходять на монохроматор, де виділяється промені певної довжини хвилі. Реєструючий пристрій записує цей потік променів з монохроматора на калібрувальний папір. Отримують спектри поглинання, на яких виражена залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі. Величини поглинання енергії (піки) вказують на наявність у молекулі тих чи інших функціональних груп, радикалів. Кожна функціональна група має свої параметри поглинання, так звані характеристичні частоти (табл. 5.1).

Наприклад, алкіни (потрійний зв'язок) в ІЧ – області мають сильну інтенсивність поглинання при λ^{-1} 3300 см^{-1} ; кислоти – 1700-1750 см^{-1} . За характером спектрів поглинання роблять висновки про будову молекули речовини.

Таблиця 5.1

Класи органічних сполук та хімічні зсуви протонів різних типів

Сполука	Частота в см^{-1}	Хімічний зсув в м.ч.	
		Тип протону	Зсув м.ч.
Алкани	2975 - 2950	Алкіл	0,8 - 1,4
Характеристичні частоти поглинання окремих Алкени	3095 - 3010	— HC = CH —	1,5 -2,1
R - CH= CH ₂	3040 - 5010	— C ≡ CH	2,3 -2,9
R-CH=CH-R (цис)			
Дієни	1650- 1600	— C= CH ₂	4,6
Алкіни			
R-C≡ CH	3310- 3300	—HC=CH-R	5,1
R- C ≡ C-R	2260 - 2190		
Ароматичні сполуки монозаміщені	3080 - 3030 770 - 730	Ar-HC=CHAr	5,3-5,4
Спирти і феноли	3670 - 3580	C ₆ H ₅ NaI	7,1- 7,3
Альдегіди	1740 - 1720	C ₆ H ₅ OR	6,8

5.1.3. Ядерний магнітний резонанс

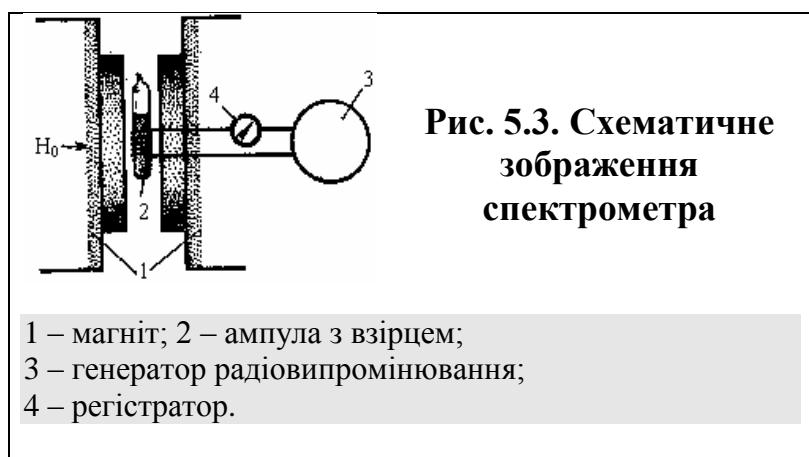
Ядра деяких атомів, у тому числі і Гідрогену володіють магнітним моментом. Якщо ядро атома Гідрогену попадає в постійне магнітне поле, то його магнітний момент може бути направлений або в напрямі зовнішнього магнітного поля (спін $S = -1/2$) або проти (спін $S = +1/2$). Розміщення за напрямом магнітного поля енергетично вигідніше. Для розміщення спіну протона (ядро Гідрогену) проти направлення зовнішнього магнітного поля в цьому разі ядро повинно отримувати певний квант енергії ΔE . Тому, якщо діяти на протон випромінюванням з такою частотою ν , щоб зберігалась рівність $\Delta E = h \cdot \nu$ (h – стала Планка),

то буде проходити поглинання цього випромінювання і зміна орієнтації його магнітного спіна. У спектрофотометрі (рис.5.3) постійним магнітом створюється однорідне потужне магнітне поле. Ампула з взірцем розміщується між полюсами магніту. Перпендикулярно до магнітного поля з генератора направляється випромінювання. Випромінювання проходить через взірець і реєструється в регістраторі. Отримуємо спектр ЯМР.

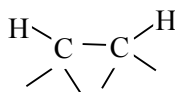
В разі опромінення взірця частота опромінення досягне величини, що відповідає відношенню $\Delta E = h \cdot \nu$ то в цьому разі буде проходити поглинання випромінювання речовиною і на регістраторі отримаємо пік поглинання. Мінючи частоту опромінення отримаємо піки поглинання всіх складових молекул.

Інтенсивність піка завжди пропорційна числу еквівалентних протонів, що визивають появу цього пік. Кожний протон в молекулі знаходиться під впливом сусідніх атомів, тому магнітне поле біля конкретних протонів значно відрізняється від величини поля, що прикладене до зразку. Це і лежить в основі дослідження структури речовини. Для визначення положення резонансної лінії (піка) введено поняття хімічного зсуву цієї лінії відносно ліній еталонної речовини.

Ця величина позначається δ . За еталон береться тетраметилсилан $[(CH_3)_4Si]$ (ТМС). Для більшості органічних сполук $\delta = 0 - 10 \cdot 10^{-6}$ (замість 10^{-6} пишуть "м.ч." – мільйонна частка).



Якщо спостерігати резонансний сигнал певних протонів, наприклад, груп CH_3 , CH_2 , CH , а в сусідніх атомів Карбону знаходиться n еквівалентних протонів, то резонансний сигнал протонів цих груп розкладається на $n+1$ ліній – спін – спінове розщеплення. Відстань між всіма сусідніми лініями в розщепленому сигналі однакова, вона виражається в герцах (Гц), називається константою спін-спінового розщеплення і позначається буквою J . Спін-спінова взаємодія спостерігається тільки в випадку, якщо протони хімічно нееквівалентні і відстань між ними не перевищує двох-трьох зв'язків, наприклад:



Величина J для фрагментів молекул $\text{>C}\langle\begin{smallmatrix} H_B \\ H_A \end{smallmatrix}\rangle$ складає 12 – 15 Гц, для $\text{>CH}_A\text{-CH}_B\text{<}$ 2 – 9 Гц.

На рис. 5.4. зображено спектр ЯМР 2-бромпропану. В спектрі є дві групи ліній: дублет (дві лінії), $\delta = 1,71$ м.ч. і септет (сім ліній), $\delta = 4,32$ м.ч. В обох випадках $J = 7$ Гц; відносна інтенсивність сигналів 6:1, що відповідає групі $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-}$

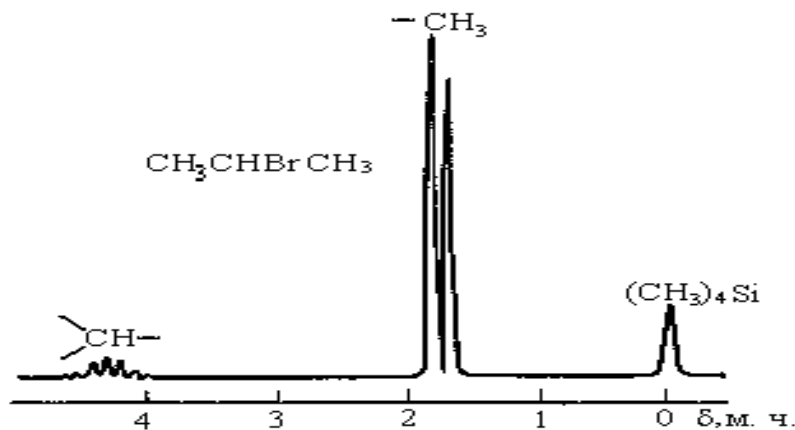


Рис. 5.4. Спектр ЯМР 2- бромпропану

5.2. Фотометричні методи

Фотометрія – метод аналізу, оснований на вимірюванні поглинання досліджуваним забарвленим розчином речовини світла не строго монохроматичного випромінювання. Прилади, що використовуються при цьому, називають фотоелектроколориметрами.

На рис. 5.5. зображена оптична схема фотоелектроколориметра, а на рис. 3.6. – загальний вид.

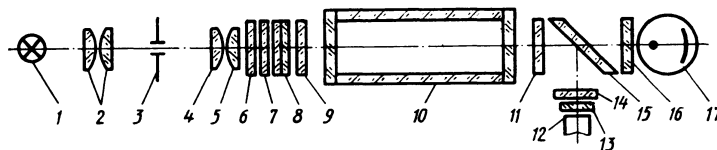


Рис. 5.5. Оптична схема фотоелектроколориметра КФК-2:

1 – лампа; 2 – конденсатор; 3 – діафрагма; 4,5 – об'єктив; 6,7,8,14 – фільтри; 9,11 – захисне скло; 10 – кювета; 12 – фотодіод; 13,16 – матове скло; 15 – дільник світлового потоку; 17 – фотоелемент.

Світло від лампи накаливання 1 (рис. 5.5) направляється конденсатором 2 через фільтри, діафрагму, об'єктив у кювету з розчином 10. Частина світла поглинається, не поглинута частина спрямовується на фотоелемент, який перетворює світлову енергію в електричний струм. Електричний струм реєструється мікроамперметром, що градуований в

одиницях оптичної густини і коефіцієнта світлопропускання. Залежність між концентрацією речовини в забарвленому розчині й світопоглинанням описується законом Бугера – Ламберта – Бера.

Величина $\frac{J}{J_0}$ називається світлопропусканням і позначається T . Між оптичною густиною і світлопропусканням є співвідношення:

$$D = -\lg T \quad (5.3)$$

Для визначення концентрації забарвлених розчинів вимірюють оптичну густину. При порівнянні досліджуваного розчину $D_x = \varepsilon \cdot C_x \cdot l$ і розчину відомої концентрації $D = \varepsilon \cdot C \cdot l$ одержимо:

$$\frac{D_x}{D} = \frac{\varepsilon \cdot C_x \cdot l}{\varepsilon \cdot C \cdot l} = \frac{C_x}{C},$$

$$C_x = \frac{D_x \cdot C}{D}. \quad (5.4)$$

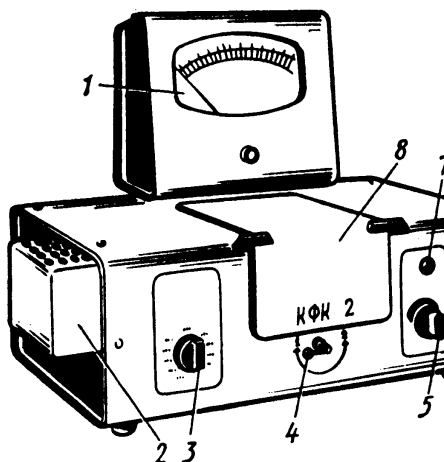


Рис. 5. 6. Фотоелектроколориметр КФК – 2

- 1 – мікроамперметр;
- 2 – джерело світла;
- 3 – ручка переключення довжин хвиль;
- 4 – ручка зміни кювет;
- 5 – перемикач фотоприймачів;
- 7 – вмикач;
- 8 – кюветна камера

Емісійний фотометричний аналіз заснований на вимірі інтенсивності випромінювання атомів, які збудженні нагріванням в полум'ї. Розчин, що аналізується, вводять в полум'я, при цьому атоми речовини яка досліджується, поглинають енергію і збуджуються, тобто де-які їх електрони переходять на більш віддалені від ядра орбіти. Але

потім, в результаті переходу електронів назад, виділяється енергія у вигляді випромінювання з певною довжиною хвилі.

Спектри, що отримуються при цьому, називаються спектрами випускання або емісійними спектрами. Ці спектри досить прості і складаються з декількох спектральних ліній, з характерною для кожного елемента довжиною хвилі. За допомогою них можна визначити якісний та кількісний склад. Схема приладу зображена на рис. 1.2,

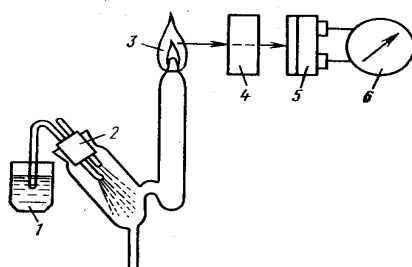


Рис. 5.7. Схема приладу

1 – розчин, що аналізується; 2 – розпилювач; 3 – горілка; 4 – фільтр світла (або монохроматор); 5 – фотоелемент; 6 – гальванометр.

Цей аналіз широко застосовується при агрохімічних дослідженнях та дослідженнях ґрунту. Він досить чутливий - 0,1-5мкг\мл, при точності 2...4%.

5.3. Хроматографія

Хроматографія – це метод аналізу суміші речовин, оснований на різному їх розподіленні між двома фазами, що не змішуються – рухомою і нерухомою. При контакті з нерухомою фазою, компоненти суміші розподіляються між фазами відповідно з їх властивостями. Різні речовини будуть адсорбуватися на різних ділянках поверхні адсорбенту.

Адсорбція – поглинання речовини твердими речовинами (адсорбентами). Основні види хроматографії представлені в таблиці 5.2.

Газорідинна хроматографія оснований на пропусканні газової суміші через колонку заповнену твердим пористим носієм, який просочений нелеткою рідиною. У нерухомій фазі, за рахунок різної розчинності, проходить розділення компонентів газової суміші.

Уводять досліджувану пробу в колонку за допомогою дозатора. Після цього, через колонку пропускають газ-носії (азот, гелій, водень), що інертний до рухомої і нерухомої фази. Так як компоненти газової суміші по різному вдержуються нерухомою фазою, газ-носії зміщує їх по довжині колонки. Утворюються зони нерухомої фази в якій розподілені окремі компоненти досліджуваної проби. Ці компоненти будуть поступово виноситись газом-носієм. Таким чином, в певні проміжки часу в газі-носії будуть окремі складові газової суміші. Даний потік газу-носія з компонентом досліджуваного повітря направляють у детектор.

Основні види хроматографії

Вид	Рухома фаза	Нерухома фаза	Форма	Механізм розподілення
Газова, газо-адсорбційна, газорідинна	Газ Газ	Тверда Рідина	Колонка Колонка	Адсорбційний Розподільний
Рідинна, твердо-рідинна. Рідинно-рідинна, Йонообмінна	Рідина Рідина Рідина	Тверда Рідина Тверда	Колонка Колонка Колонка	Адсорбційний Розподільний Йонний обмін
Тонкошарова	Рідина	Тверда	Тонкий шар	Адсорбційний
Паперова	Рідина	Рідина	Листок паперу	Розподільний
Ситова (гельпроникаюча)	Рідина	Рідина	Колонка	За розмірами молекул

Детектор – це високочутливий пристрій, що реєструє певні фізико-хімічні характеристики досліджуваних компонентів (наприклад, теплопровідність). Якщо газносії чистий то прилад реєструє пряму горизонтальну лінію. При наявності в газі-носії компоненту досліджуваної проби, прилад зареєструє появу піка, певної величини. Отримують хроматографічну криву – хроматограму (рис. 5.7).

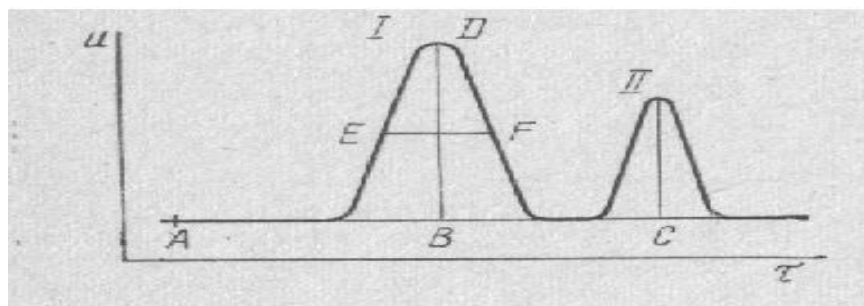


Рис. 5.7. Хроматографічна крива.

U – відхилення пера самописця;
t – час.

Схема хроматографа зображена на рис. 5.8. Попередньо через хроматограф пропускають стандартні суміші газу-носія з відомою кількістю досліджуваного компоненту й отримують хроматограму. Вимірюють висоту піка й будують калібрувальний графік залежності висоти піка від концентрації досліджуваного в газі компонента.

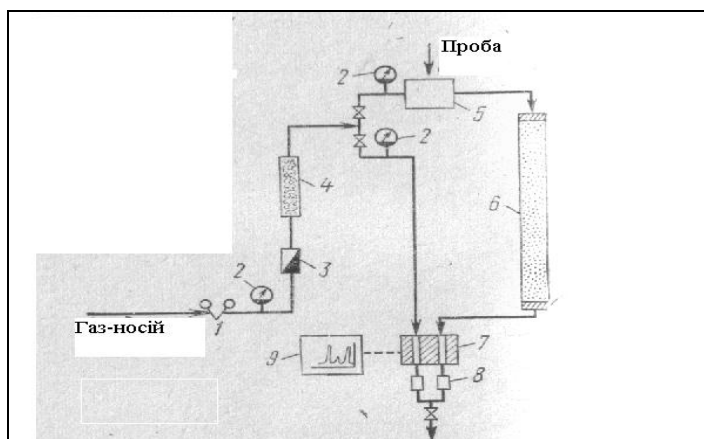


Рис. 5.8. Схема хроматографа.

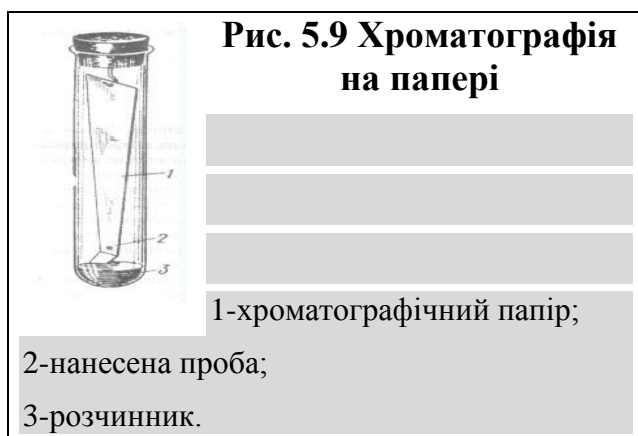
- 1 – регулятор тиску; 2 – манометр;
 3 – ротаметр;
 4 – осушуюча колонка; 5 – випарник;
 6 – хроматографічна колонка; 7 – детектор;
 8 – конденсаційні ловушки; 9 – самописець.

Газорідинна хроматографія має досить високу чутливість (наприклад, $10^{-7}\%$ вуглеводнів у повітрі).. У газовій хроматографії використовують прямі, U- подібні, спіральні колонки. Виготовляють їх зі скла, нержавіючої сталі, латуні, полімерів. Як носії для рідких нерухомих фаз використовують діатоміти, тефлон, полістирол із розмірами частинок біля 0,1 мм. У якості адсорбентів у газотвердофазовій хроматографії використовують силікагелі, активоване вугілля, алюміній оксид, цеоліти, полімери.

Тонкошарова хроматографія – це вид хроматографії, в якій розділення забезпечується переміщенням рухомої фази через нерухомий тонкий шар сорбенту. Переміщення рухомої фази здійснюється за рахунок капілярних сил. Для нанесення шару сорбенту використовують скляні пластинки розміром 5×15 або 20×20 см. В якості сорбента – силікагель, алюміній оксид. Розчин, що аналізується наносять на пластинку мікрошприцом або мікропіпеткою. Пластинку з нанесеними пробами поміщують у камеру для хроматографування.. Пластинку поміщають у камеру так, щоб її частина, де нанесені проби, була опущена вниз камери. Камеру герметично закривають. Розчинник за рахунок капілярних сил переміщується по сорбенту, розділяючи компоненти, що є в пробі. Якщо компоненти мають забарвлення, то на пластині появляються забарвленні плями. Незабарвлені сполуки виявляють оприскуванням специфічними реактивами, що дають із компонентами проби забарвленні сполуки. За розмірами плями визначають кількість компонента.

Хроматографія на папері - різновид розподільної хроматографії (рис.5.9). Носієм нерухомої фази є хроматографічний папір. Для цього

часто використовують щільний фільтрувальний папір, який виконує роль колонки. Для розділення суміші на папір (полоска довжиною 15 – 30 см, шириною 3 – 5 см) наносять краплю досліджуваного розчину і кінець паперу поміщують у розчинник (рухома фаза) у хроматографічну камеру. Після проходження розчинника через всю полоску паперу, його виймають і сушать. Якщо компоненти проби незабарвлені, то папір обприскують відповідними реактивами, що утворюють забарвлені продукти. За площею забарвленої плями визначають вміст компонента.



Йонообмінна хроматографія використовується для розділення елементів подібними за хімічними властивостями. Цим методом визначають загальну твердість води, вміст катіонів важких металів у воді, ґрунті, донних мулах.

Йонна хроматографія. Методами йонної хроматографії визначають понад 70 аніонів неорганічних і органічних кислот, катіони лужних і лужноземельних металів у воді, продуктах, лікарських препаратах тощо.

Молекулярно-ситова хроматографія ґрунтується на розділенні речовини на основі різних розмірів молекул. За допомогою такого методу можна виділити, наприклад, мономерні й полімерні гідрокомплекси алюмінію, які мають різну токсичність і механізм дії на гідробіонтів, у разі їх надлишкової кількості в природних водах.

Загальним недоліком хроматографічних методів є трудомісткість процесу очищення речовини, яку досліджують, від супутніх домішок.

Метод хроматографії застосовується за ISO 6468 для визначення деяких хлорорганічних інсектицидів, поліхлорованих біфенілів і хлорбензолів у воді; ISO 8168 регламентує методи контролю карбон оксиду у повітрі хроматографічним методом; ISO 8762 встановлює метод визначення концентрації мономерів вінілхлориду, який міститься у повітрі робочої зони при встановленні різних виробів з полівінілхлориду, тощо.

5.3.1. Прилади хроматографії

Прилади хроматографії представлені великою гамою всіх її класифікацій починаючи з рідинної та закінчуючи молекулярно-ситовою.

Прилад газової хроматографії “Цвет-500М” призначений для якісного і кількісного аналізу складних багатокомпонентних сумішей вуглеводів, альдегідів, спиртів, органічних кислот, ефірів, фосфоромістких та інших сполук у виробництві, при проведенні екологічного контролю,

сертифікації продукції. Прилад обладнаний пристроєм для відбору із аналізованої ємності проби і вводу їх у випарювач (робочі температури від 50 до 400°C), пристроєм автоматичного дозування газових сумішей тощо.

Малогабаритний газовий хроматограф АХГ-002 здійснює якісний і кількісний аналіз домішок у газах (водень, метан, кисень, азот, карбон оксиди) та у повітрі.

Обробку інформації здійснює вмонтований мікропроцесорний комплет. Газове живлення здійснюється воднем або гелієм із влаштованого балону.

До приладів рідинної хроматографії слід віднести: хроматографи рідинні “Цвет -403” та “Цвет-404”; хроматограф йонний “Цвет-3006М”; “Цвет-3110”.

Хроматограф рідинний “Цвет 403” портативний двоканальний, призначений для визначення аніонів і катіонів лужних, лужноземельних і перехідних металів, а також органічних і неорганічних сполук, які поглинають в ультрафіолетовій частині спектру, в об’єктах навколишнього середовища, при екологічному контролі, аналізі біологічних об’єктів.

Хроматограф рідинний “Цвет 404” призначений для проведення якісного і кількісного аналізу домішок фенолів і аміносполук при екологічному контролі, аналізі пестицидів у сільському господарстві, харчової промисловості, сертифікації продукції тощо. Хроматограф має вихід на ПЕОМ через інтерфейс RS 232 (попередня обробка інформації здійснюється за рахунок власного мікропроцесорного комплекту).

Хроматограф йонний рідинний “Цвет 3006 М” призначений для визначення аніонів і катіонів водних розчинів органічних і неорганічних сполук, при контролі повітря на вміст аерозолей і кислих газів, контролі параметрів якості води і біологічних рідин на вміст іонів, контролі ґрунтів і добрив на вміст калію, амонію, фосфатів, нітратів, сульфатів; проб м’ясних продуктів на вміст нітратів, одночасного аналізу аніонного та катіонного складу з використанням двох систем дозування.

Хроматограф рідинний “Цвет-3110” призначений для якісного і кількісного аналізу сполук, які поглинають випромінювання з довжиною хвилі 325 нм – поліядерних ароматичних сполук бенз(а)пірену, амінокислот і інших речовин у виробництві, а також при екологічному контролі.

5.4. Експрес-метод аналізу складу повітря

Даний метод є одним із різновидів хроматографічного аналізу. Для цього використовують індикаторні трубки – герметичні скляні трубки, заповнені твердим носієм, обробленим активним реагентом.

Носіями можуть бути силікагель, алюміній оксид, скло, фарфор та ін. Носій просичують розчином реактиву в певному співвідношенні, добре перемішують і висушують до сипучого стану. Отриманим порошком заповнюють трубку. Положення порошку в трубці фіксують



Рис. 5.10. Схема газохроматографічної лабораторії

проникними для повітря прокладками зі скловолокна, гігроскопічної вати або інших матеріалів. Індикаторні трубки герметизують. Трубки, безпосередньо перед використанням, відкривають шляхом виломлення кінчиків і пропускають через них пробу повітря.

Повітря пропускають через трубку за допомогою аспіраційних систем. Найважливіша в повітрі шкідлива речовина реагує з реактивом у трубці. Продукти реакцій мають забарвлення і за довжиною забарвленого індикаторного порошку визначають концентрацію шкідливих речовин у повітрі. Такий метод аналізу називають *лінійно-колористичним*.

На результати вимірювань при використанні індикаторних трубок має вплив коливання температури досліджуваного повітря. У цьому випадку використовують таблиці температурних поправок або поправочні коефіцієнти. Індикаторні трубки, згідно стандартів, повинні дозволяти контролювати шкідливі речовини в повітрі робочої зони при їх вмісті від 0,5 до 5 і більшому значенні гранично – допустимої концентрації. Похибка вимірювань не повинна перевищувати 35 – 50%.

Індикаторні трубки використовують разом з газоаналізаторами. Прикладом такого є портативний прилад ГХ – М призначений для експресного кількісного визначення шкідливих газів в атмосфері робочої зони. У комплект такого газоаналізатора входить аспіратор міхового типу АМ–5, відповідні трубки (СО, СО₂, SO₂, Н₂S, NO+NO₂, O₂), захисні трубки для вловлювання вуглеводнів. Індикаторні трубки даного комплекту – це скляні трубки довжиною 125 мм (для кисню 242 мм), зовнішнім діаметром 7, 8,2 і 8,9 мм. Їх заповнюють і запаюють у заводських умовах. Для вимірювання концентрації шкідливих газів і парів у повітрі виробничих приміщень широко використовують універсальний газоаналізатор УГ–2.

Експрес-методи аналізу повітря придатні для оперативного контролю стану атмосфери на виробничих об'єктах. Для наукових цілей або при дослідженнях екстремальних ситуацій їх використання неможливе через велику похибку вимірювань.

На рис. 5.10 зображена конструктивна схема газохроматографічної лабораторії.

5.5. Електрохімічні методи аналізу

Електрохімічні методи аналізу ґрунтуються на електрохімічних властивостях систем, які аналізуються. До цієї групи методів відносяться

електротитриметричний аналіз (потенціометрія, кондуктометрія, полярографія) та електрогравіметрію.

Потенціометрія ґрунтується на вимірюванні потенціалу електроду, що занурений у розчин (величина потенціалу залежить від концентрації іонів). Про концентрацію судять по потенціалу індикаторного електроду. Величину потенціалу цього визначають, порівнюючи з потенціалом іншого електроду - електрод порівняння.

Кондуктометрія ґрунтується на тому, що при певній температурі електрична провідність розчину приблизно пропорційна концентрації електроліту. Звичайно, чим більша концентрація розчину, тим більша його електропровідність. Тому такі виміри можуть застосовуватись при кількісному аналізі. Кондуктометричні вимірювання відрізняються простотою, коли в розчині міститься лише один електроліт. При цьому, на основі дослідних даних, будують графік залежності між електропровідністю розчину та концентрацією речовини, що міститься в ньому. Потім, визначив електропровідність розчину, знаходять по калібровочному графіку концентрацію речовини.

При полярографії, розчин, що досліджується, також піддають електролізу у приладі - полярографі. Полярограф автоматично записує вольт-амперну криву, яка показує зміну сили дифузного струму з підвищенням напруги. По її характеру судять про наявність тих чи інших катіонів в розчині та про їх кількість.

Електрогравіметричний метод ґрунтується на виділенні з розчину елемента, який визначається за допомогою електролізу. Розглянемо ці методи більш детально.

5.5.1. Потенціометричний метод

Як відомо, потенціал електроду може змінюватись при зміні концентрації (або більш правильно, активності) одного чи декількох елементів у розчині, в який він занурений. Таким чином, вимірюючи потенціал електроду, можна отримати кількісну інформацію про стан розчину.

Потенціометричний метод ґрунтується на вимірюванні різниці потенціалів між парою електродів занурених в розчин: індикаторного та порівняльного.

Електрорушійна сила, що виникає у гальванічному елементі, не може бути правильно виміряна при підключенні звичайного вольтметри постійного струму, оскільки для того, щоб він запрацював потрібний значний струм. Якщо цей струм виробляє елемент, його потенціал зменшується із-за зміни концентрацій речовин, що реагують, внаслідок розрядження елемента. Крім того, наявність внутрішнього опору елемента спричиняє падіння струму, що також змінює потенціал елемента. Тому потенціал, що вимірюється, менше реального потенціалу елемента. Для того, щоб отримати дійсне значення потенціалу елемента, під час виміру

крізь нього повинен проходити дуже малий струм. Вимірювальним пристроєм, який задовольняє цим вимогам є потенціометр. На рис. 5.11. зображена схема простого потенціометра.

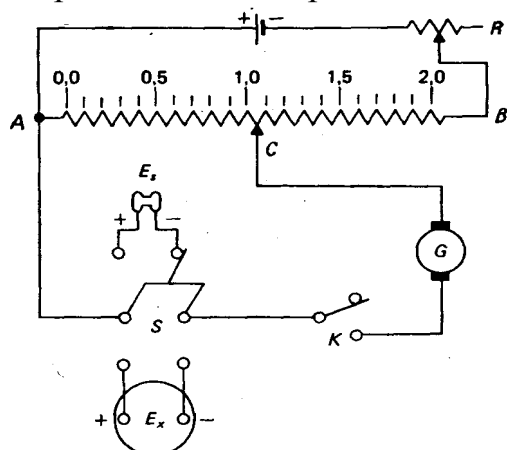


Рис. 5.11. Схема електрична принципова простого потенціометра

Робоча батарея P з'єднана з лінійним дільником напруги AB (реостатом), опір R_{AC} від одного кінця A до будь-якої точки C прямопропорційний довжині опору AC , тому $R_{AC} = k \cdot AC$, де k - коефіцієнт пропорційності. Для виміру струму вмикається прилад чутливий гальванометр G . Ключ K використовується для миттєвого замикання кола, подвійний двополюсний перемикач S дозволяє вводити в коло або невідому комірку E_x , або стандартний елемент з відомим потенціалом E_s . Потенціал робочої батареї E_P вищий, ніж E_x або E_s . Струм I , безперервно протікаючи від батареї через реостат, спричинює падіння напруги між точками A та B , тому за законом Ома $E_{AB} = I \cdot R_{AB}$. Струм, між A та C той же самий, тому $E_{AC} = I \cdot R_{AC}$. Оскільки опір вздовж AB змінюється лінійно, то можна записати:

$$E_{AB} = I \cdot R_{AB} = k \cdot I_{AB} \quad (5.3)$$

$$E_{AC} = I \cdot R_{AC} = k \cdot I_{AC}$$

Поділивши перше рівняння на друге, отримаємо

$$E_{AC} = E_{AB} (AC/AB). \quad (5.4)$$

Якщо E_{ac} більше, ніж E_x (або E_s), електрони будуть переміщуватись справа наліво через невідому комірку, коли ключ K замкнений, напрямок буде змінюватись на протилежний, якщо E_{ac} менше E_x (або E_s). Коли E_{ac} точно дорівнює E_x , в колі струму не буде. Відмітимо, що в таких умовах струм від батареї P безперервно тече через AB .

Застосуємо рівняння (5.4) для кола, що складається з невідомої комірки та стандартного елемента:

$$E_x = E_{AC_x} = E_{AB} \cdot (AC_x/AB),$$

$$E_s = E_{AC_s} = E_{AB} (AC_s/AB) \quad (5.5)$$

де AC_X та AC_S - лінійні ділянки, що відповідають збалансованому стану для обох випадків. Ділення та перетворення цих рівнянь дає:

$$E_X = E_S \cdot (AC_X/AC_S) \quad (5.6)$$

Таким чином, вимірявши обидві лінійні ділянки та знаючи ЕРС стандартного елемента, можемо знайти E_X .

Потенціометр з підсилювачем застосовується для виміру потенціалу комірок з опором декілька сотень мегаом. Підсилений струм можна потім детектувати за допомогою грубого міліамперметра.

В якості електродів в потенціометрі застосовують так звані іон-селективні електроди, які вимірюють мембранні потенціали, величина яких відповідає концентраціям (правильніше, активностям, хоча різниця між ними досить часто не значна) іонів інших сортів чим іони водню. Відмінність іонів водню від інших носить чисто теоретичний, але не фактичний характер.

Механізм дії іон-селективних електродів можна описати за допомогою теорії мембранних потенціалів. Потенціал, що вимірюється, складається з суми потенціалів рідинних сполук та різниці потенціалів на мембрані

$$E = \Delta E_{i_1 i_2} + E_1 - E_2 + \sum E_J \quad (5.7)$$

де E_1 - потенціал електроду, який знаходиться всередині мембранного електроду, E_2 - потенціал електроду, який знаходиться ззовні мембранного електроду, E_J - потенціали рідинних сполук комірки. Якщо потенціали рідинних сполук вважати постійними, як то буває звичайно в дійсності, то:

$$E = E' + \Delta E_{i_1 i_2} \quad (5.8)$$

В загальному випадку характеристикою мембрани є її реакція на різницю концентрацій одного чи більше сортів іонів з обох сторін мембрани, в результаті якої і виникає різниця потенціалів на мембрані.

Іон-селективні мембрани постійно вдосконалюються з тим, щоб покращити реакцію мембрани, тобто збільшити різницю потенціалів на ній на деякі сорти іонів в порівнянні з реакцією на інші іони.

В залежності від матеріалу мембрани електроди поділяються на:

- скляні електроди;
- електроди з рідкими мембранами;
- електроди з твердими мембранами (осад);
- електроди з газочутливими мембранами.

На рис. 5.12. зображена система скляних електродів

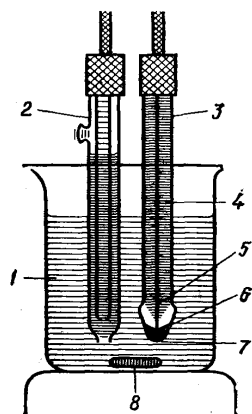


Рис. 5.12. Система скляних електродів

1 – розчин з невідомим рН; 2 – насичений каломельний електрод; 3 – скляний електрод; 4 – ізоляція з парафіну; 5 – срібний дріт; 6 – 0,1 М розчин НСІ, насичений AgCl; 7 – тонка скляна мембрана; 8 – магнітний змішувач.

5.5.2. Полярографічний метод

Полярографічні дані отримують, вимірюючи струм як функцію потенціалу, накладеного на електролітичну комірку спеціальної конструкції. Графічне зображення цієї залежності є вольт-амперна крива, яка називається полярограма. Полярограма містить інформацію про якісний та кількісний склад розчину, що аналізується.

Полярографічна комірка складається з мікроелектрода, що легко поляризується, електрода для порівняння, який не поляризується та розчину для аналізу. Мікроелектрод, на якому протікає аналітична реакція, виготовляють з інертного металу. Його площа складає декілька квадратних міліметрів. Найчастіше застосовується капаючий ртутний електрод (рис. 5.13).

Ртуть під дією сили тяжіння витікає з дужу тонкого капіляра, при цьому забезпечується безперервний потік ідентичних капель з максимальним діаметром 0,5 - 1 мм.

Використовуються також мікроелектроди, що являють собою диск малого діаметру або дріт з платини.

Електрод для порівняння в полярографічній комірці повинен мати велику поверхню в порівнянні з мікроелектродом для того, щоб його поведінка при протіканні невеликих струмів залишалась постійною, тобто щоб він не поляризувався.

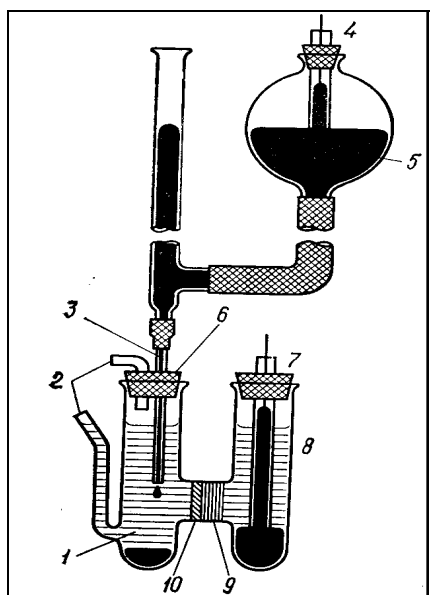


Рис. 5.13. Капаючий ртутний електрод

1 – розчин, що аналізується; 2 – отвори для виведення та введення азоту; 3 – капаючий ртутний електрод; 4 – катод; 5 – резервуар зі ртуттю; 6 – пробка; 7 – анод; 8 – електрод порівняння; 9 – пробка із KCl; 10 – діафрагма зі спеченого скла.

Полярограма графічно показує залежність сили струму від потенціалу, прикладеного до полярографічної комірки. Як правило, мікроелектрод приєднують до від'ємного полюсу зовнішнього джерела струму. Тому зовнішній напрузі приписують також від'ємний знак, а струм позначають як додатний, коли потік електронів направлений від зовнішнього джерела до мікроелектрода, тобто коли він є катодом.

На рис. 5.14. зображена полярограма іона кадмію. Верхня крива – поляро – грама розчину, що містить $1 \cdot 10^{-3}$ г·іон·л⁻¹ Cd²⁺ та 1 М KCl. Нижня крива – полярограма 1 М розчину KCl.

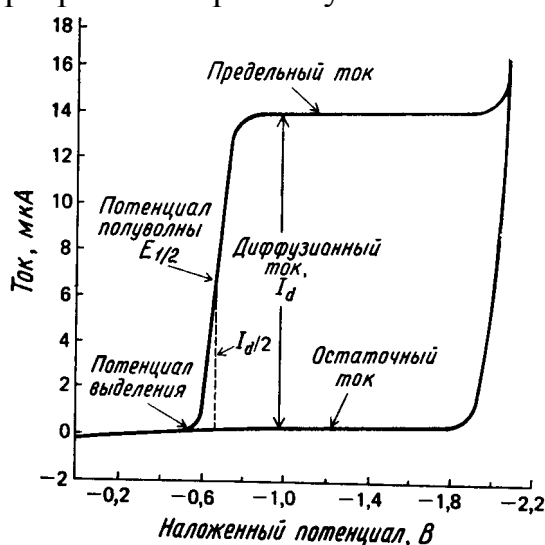


Рис.5.14 Полярограма іона кадмію

5.5.3. Кондуктометричний метод

Кондуктометричний метод ґрунтується на вимірюванні електро – провідності розчинів, яка залежить від концентрації і природи простих та складних іонів, колоїдних частинок. Аналітичним шляхом було доведено, що концентрація (йона) залежить від еквівалентної електропровідності λ , питомої електропровідності χ , площини поверхні електроду A та відстані між електродами d . Вимірюючи питому електропровідність, можна судити про концентрацію розчину:

$$\chi = 10^{-3} \frac{A}{d} \sum \lambda_i C_i, \quad (5.8)$$

де: C_i – концентрація i -іона; λ_i – питома електропровідність i -іона.

За допомогою приладів, в основу яких покладений кондуктометричний метод (кондуктометрія), визначають концентрацію розчинів солей у питних водах.

Кондуктометричним титруванням визначають суміші кислот у водному та водноорганічному середовищах - численні катіони й аніони; титруванням розчином BaCl_2 визначають сульфати, хромати, оксалати, карбонати, цитрати. Тринолом Б за різних значень рН аналізують суміші катіонів металів без попереднього їх розділення.

5.8.4. Вимірювальні прилади електрохімії

До вимірювальних приладів, принцип роботи яких базується на електрохімічних методах, слід віднести: рН-метри, а також прилади визначення забруднювачів повітря.

Для проведення експрес-аналізу водних розчинів використовують цілий клас мікропроцесорних рН-метрів: НІ-9024, НІ-9025, НІ-9224.

Прилади НІ-9024 і НІ-9025 вимірюють рН і температуру, в діапазоні (0-14 рН) і (0-10°C). Подвійний дисплей одночасно відображає величину рН і температуру зразка.

Прилад ГКП-1 (метод аналізу кулонополяграфічний) використовується для визначення сульфур діоксид (SO_2) в повітрі надземної атмосфери.

Діапазон вимірювання концентрації SO_2 в повітрі становить 0,15-10 мг/м³, а хлору 0-0,2 мг/л.

Прилад ЕС-200 (метод аналізу електрохімічний) використовується для визначення сірководню (H_2S), оксиду вуглецю (CO), оксидів Нітрогену (NO , NO_2).

Діапазон вимірювання:

CO – 0 – 100ppm; H_2S – 0 – 30 ppm; NO – 0 – 100ppm; NO_2 – 0 – 30 ppm.

Клас точності ± 5 %. Маса 4 кг. Країна виробник – Японія.

Прилад NOX BOX (метод аналізу кулонометричний)
використовується для визначення сульфур діоксиду (SO_2), оксидів
Нітрогену (NO_2, NO_x), оксидів Карбону. Діапазон вимірювання 0-0,5 – 2-
50000 ppm. Клас точності $\pm 2\%$.