

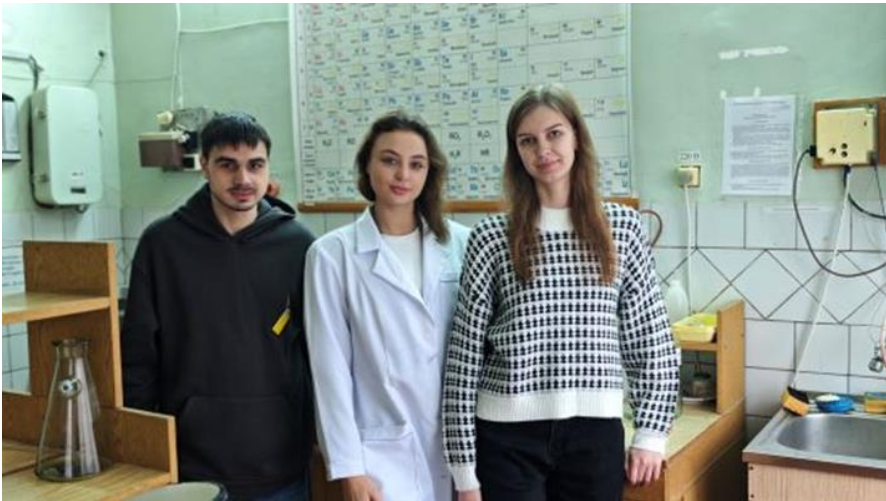
Тунік Т.М.

**Фізико-хімічні методи
вимірювання показників
навколишнього середовища**

Навчальний посібник



Кропивницький - 2026



Майбутні фахівці з екології досліджують проби води у науково-дослідній лабораторії кафедри екології

Тунік Т.М.

**Фізико-хімічні методи
вимірювання показників
навколишнього середовища**

Навчальний посібник

Кропивницький - 2026

УДК 546:37.091.33

Друкується згідно рішення Вченої Ради
Центральноукраїнського національного технічного університету
Протокол № 10 від 25 травня 2026 р.

Рецензенти:

Аулін В.В. – професор, доктор технічних наук
Центральноукраїнського національного технічного
університету

Ярешко О.В. – начальник служби лабораторного контролю
водовідведення ОКВП Дніпро-Кіровоград

Тунік Т.М.

Фізико-хімічні методи вимірювання показників навколишнього
середовища: навчальний посібник

У посібнику в стислій формі викладено матеріал по теоретичним основам фізико-хімічних методів дослідження та контролю об'єктів навколишнього середовища з представленням деяких зразків приладів, які знайшли широке практичне застосування та функціонування яких побудовано на цих методах.

Теоретичний матеріал і лабораторний курс відповідає змісту дисципліни «Фізико-хімічні методи вимірювання показників навколишнього середовища», який читається здобувачам вищої освіти за напрямом «Екологія». Посібник також може бути корисним майбутнім фахівцям з агрономії, агроінженерії та інших технічних спеціальностей.

ВСТУП

У кожної сучасної людини є нагальна потреба в інформації про стан навколишнього середовища, якість питної води та продуктів харчування, відповідність рекреаційних ресурсів стандартам відпочинку і нарешті бажання мати інформацію про стан фізичного здоров'я. Цю та багато іншої інформації отримують завдяки моніторинговим спостереженням і контролю за системою якісних і кількісних показників, які є основними характеристиками відповідних об'єктів. Визначення потрібних показників, як правило, виконують фахівці з лабораторного контролю, використовуючи прилади, функціонування яких побудовано на вимірюванні фізичних властивостей речовин, що змінюються внаслідок хімічних реакцій, які є основою фізико-хімічних методів. В сучасній практиці їх нараховується велика кількість, але основними широкоживаними є група оптичних (фотометрія і спектрофотометрія), хроматографія (рідинна, газова), радіометрія та багаточисельна група електрохімічних методів. Об'єктами дослідження в оптичних методах є різні хімічні структури (атоми, молекули, іони та інші), а процес дослідження ґрунтується на вибірковому поглинанні цими хімічними структурами електромагнітного випромінювання у видимій, УФ, ІЧ областях. Такий метод як хроматографія використовується в багатьох галузях людської діяльності для розділення сумішей речовин на окремі компоненти, їх ідентифікації, дослідження фізико-хімічних характеристик хімічних речовин та їх систем, аналізу хімічних сумішей.

Сучасні фізико-хімічні методи характеризуються високою точністю, чутливістю, швидкістю та відтворюваністю. Вони знайшли втілення у приладах складних за будовою і не дуже складних, тому їх часто називають інструментальними. Особливу групу фізико-хімічних методів виокремлюють у «експрес» методи для швидкісного визначення показників досліджуваних об'єктів.

Фізико-хімічні методи широко застосовуються практично у всіх галузях людської діяльності: екології і охороні навколишнього середовища, медицині, промисловому виробництві тощо.

Хімічна історія фізико-хімічних методів

Фізико-хімічні методи якими ми користуємось пройшли довгий шлях разом з розвитком науки «Хімія» та людської цивілізації. Найбільш тривалий період характеризується накопиченням хімічних знань і появою прикладної хімії. Знадобилось немало часу щоб була створена система контролю за показниками хімічних виробництв та визначенням якісного і кількісного складу речовин у різних наукових дослідженнях.

Тому доцільно орозглянути деякі історичні періоди, які відіграли важливу роль у становленні самої хімічної науки і відповідно способів, якими користувались перші дослідники для визначення молекулярного складу речовин.

Знання про речовини, їх перетворення, склад, людство накопичувало протягом всього свого розвитку. Ці знання були розрізненими, але спільним було те, що хімія і хімічна практика (як ремесло) йшли разом в межах тисячоліть. В примітивній формі хімічні знання з'явилися разом з людиною розумною в процесі взаємодії її з навколишнім середовищем. Первісне суспільство використовувало вогонь, процеси приготування їжі, одержання фарб, емалей, ядів, ліків, бродіння біологічних середовищ і т.і. Пізніше, коли відбулось повне освоєння вогню і процесів горіння, людство навчилось використовувати процеси спікання і плавлення (гончарне та скловиробництва), виплавлення металів. Доведено, що ці виробництва набули високого розвитку ще в 4-3 тисячолітті до нашої ери.

В подальшому хімічні знання розвивались як область природознавства і людської практики, яку вже пов'язували з хімічними елементами і їх комбінаціями. Так, в людській історії виділяють мідний, бронзовий, залізний періоди розвитку. Матеріальне виробництво сприяло науковим дослідженням і багаточисельним відкриттям.

Науковою спільнотою прийнято вважати, що хімія як наука виникла в ході наукової революції 16-17 віків. На цей час в Західній Європі виникла «нова цивілізація» внаслідок цілого ряду тісно пов'язаних революцій:

- релігійної, яка дала нове пояснення богоугодності земних справ;
- наукової, яка представила нову «механістичну» картину світу (геліоцентризм, нескінченність, підпорядкованість законам природи, математичне пояснення світу);
- промислової (виникнення фабрик та використання механізмів, які працювали на різних корисних копалинах);
- соціальної (руйнування феодального і становлення буржуазного суспільства).

Практично ще два століття хімія ставала наукою. Відкриття, які були зроблені різними вченими в галузях людської діяльності, особливо в переробці нафти і газу на початку 19 століття призвели до розділення хімії на три частини: неорганічну, органічну і аналітичну. Остання і стала тим тлом на фоні якого почали розвиватись методи якісного і кількісного аналізу, як ті що вже в тому чи іншому виді існували так і зовсім нові, які і стали основою сучасних фізико-хімічних методів або як їх частіше називають – інструментальних.

19 століття по праву називають століттям відкриття хімічних елементів, було відкрито більше половини існуючих на нашій планеті – 50 елементів. Успіхи 20 століття пов'язують, перш за все, з прогресом в аналітичній хімії і фізичних методах дослідження, проникненням їх в механізми реакцій, синтез нових класів речовин і матеріалів. Відбулась інтеграція хімії з іншими науками для задоволення потреб сучасної промисловості, техніки і технологій, медицини, будівництва, сільського господарства та інших галузей в нових хімічних знаннях, процесах, продуктах. Успішне використання нових фізичних методів створило умови для формування нових важливих напрямів в хімії. Наприклад, успіхи у спектроскопії відкрили перспективи «конструювання» речовин на молекулярному рівні, що потім привело до створення нового напрямку в хімії, так званих нанотехнологій.

Особливу область хімічних знань складають методи хімічного експеримента – аналіз складу, структури, синтеза хімічних речовин. Хімія – це, перш за все, експериментальна

наука, тому набір навиків і способів, якими повинен володіти хімік-науковець, дуже широкий, а комплекс методів динамічно змінюватись.

Методи аналізу використовують у всіх галузях науки і промислового виробництва, а розробка нових та вдосконалення існуючих є важливою задачею сучасної хімії, яка для людства є необхідною умовою існування і виробництва. Вся техносфера – штучно створений оточуючий світ все більше і швидше насичується продуктами хімічних виробництв, тому система хімічних знань, контролю повинна бути на високому рівні.

Отже, практичне, прикладне значення хімії полягає в здійсненні контролю хімічних процесів, які відбуваються в природі і техносфері, у виробництві і перетворенні потрібних людству матеріалів для чого надзвичайно важливі всі методи дослідження і визначення показників цих процесів.

Найважливішою задачею хімії є її роль в захисті навколишнього середовища. Вона полягає в розробці нових і вдосконаленні існуючих методів визначення антропогенних забруднень, вивченні і моделюванні хімічних реакцій, що мають місце в біосфері, створенні практично безвідходних технологій, розробці способів знешкодження та переробки промислових і побутових відходів.

Таким чином успішне вирішення екологічних проблем сьогодення можливе при наявності повної і достовірної інформації про стан довкілля, яку отримують завдяки фізико-хімічним вимірюванням показників об'єктів навколишнього середовища.

Метрологія хімічного аналізу

Теоретичні основи фізико-хімічних методів як правило представлені у вигляді відповідних методик (методичних вказівок або інших нормативних документів – НТД) для визначення досліджуваних показників, при цьому основною особливістю аналітичних визначень є те, що їх результат залежить від загального хімічного складу і фізичних властивостей аналізуємого об'єкта. Будь-який аналіз є багатостадійним процесом. Спочатку відбирають пробу для дослідження, потім її готують (розділяють на компоненти, концентрують або навпаки розбавляють і т.і.). Кінцевою стадією аналізу є вимірювання аналітичного сигналу – фізичної величини (наприклад, інтенсивності спектральних ліній, сили електричного струму) з якою в певній залежності знаходиться концентрація досліджуваного компонента та розрахунок, тобто перехід від значення сигналу до вмісту концентрації. Кожна з цих стадій характеризується своєю похибкою.

Зв'язок між аналітичним сигналом і концентрацією компонентів називають градууювальною характеристикою, яка може бути представлена у вигляді формул (градууювальна функція) графіків, таблиць. Значення першої похідної градууювальної функції при даній концентрації досліджуваної речовини прийнято називати коефіцієнтом чутливості або просто чутливістю.

Метрологічні характеристики аналізу: відтворюваність, точність, нижня межа значень концентрацій, межа визначень, похибка важливі для конкретної методики в якій приводиться опис всіх тонкощій і умов аналізу. Область концентрацій досліджуваного компонента, які визначаються даною методикою називається діапазоном визначення концентрацій.

Похибка окремого аналізу $\Delta=C-a$, де C – середнє значення декількох визначень, a – істинна концентрація (але так як вона невідома, то це може бути значення приведене в паспорті

стандартного зразка) Похибку можна вирахувати як Δ/a або Δ/C (в частках або відсотках).

Відтворюваність характеризує випадкові розсіювання результатів, одержаних за даною методикою в максимально близьких умовах, наприклад, при паралельних визначеннях. Для характеристики близьких результатів аналізу, одержаних в різних умовах (різні фахівці, прилади, різні періоди часу і т.і.) застосовують термін «відтворюваність». Розсіювання результатів аналізу, одержаних в різних лабораторіях, характеризується «міжлабораторною відтворюваністю», накопичення таких даних формує виробничі норми. Існує декілька варіантів кількісної оцінки відтворюваності

Точність характеризується систематичною похибкою – систематичним зміщенням результатів від дійсного значення. Для визначення точності використовують різні способи, наприклад, аналіз стандартних зразків або зразків порівняння.

Потенційна можливість визначення за даною методикою найменших концентрацій досліджуваної речовини характеризується **межею визначення** – найменшою концентрацією або найменшою масою речовини, при якій її можливо визначити.

Застосування сучасних приладів дозволяє в значній мірі покращити метрологічні характеристики хімічного аналізу.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ТА ЇХ . ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ

Фізико-хімічні методи в сучасних хімічних лабораторіях представлені в основному трьома великими групами: це так звана група оптичних методів, електрохімічних методів, група спеціальних методів, характерних для унікальних виробництв та науково-дослідницьких структур. Варто зазначити, що універсального методу визначення показників не існує.

Кожний з приведених методів може бути представлений багатьма методиками, це пояснюється тим що є потреба у якісному та кількісному визначенні багатьох показників досліджуваного об'єкта. Наприклад, у питній воді систематично визначають більше 20 показників, для яких установлені ГДК, інші в разі необхідності. У багатьох країнах Європейського Союзу питну воду контролюють по 40 і більше показників.

Контроль за очищенням стічних вод проводять більше ніж по 15 показникам, на які є ГДК. Кожний показник, який характеризує хімічну, іонну або молекулярну структуру зі своїми властивостями та фізичною природою потребує своєї індивідуальної методики визначення. Як правило, алгоритм визначення включає наступні обов'язкові стадії:

Підготовка
проби

Якісне визначення
(хімічна реакція)

Кількісне визначення
(на приладі)

Підготовка проби здійснюється у відповідності з визначенням конкретного показника, але спільним є те, що проба відбирається, консервується і потім аналізується. Якісне визначення полягає в тому, щоб одержати забарвлену або іншу структуру досліджуваного розчину, наприклад, колоїдну з послідуною взаємодією показника (компонента) з реактивом. Кількісна характеристика визначається на приладах у вигляді безпосередньо концентрації досліджуваної речовини або фізичного показника, який потім розраховується або іншим

чином переводиться в концентрацію. Наприклад, оптична густина розчину, що визначається на приладі, переводиться в концентрацію досліджуваної речовини за допомогою градуовального графіку. Особливістю електрохімічних методів є те, що досліджувана система (розчин) характеризується відповідними «електропоказниками», які визначаються приладами, після чого спеціальними пристроями переводяться в концентрації досліджуваних речовин або розраховуються за допомогою формул, графіків, таблиць.

Однією з особливостей нашого сучасного довкілля є те що внаслідок діяльності людини воно постійно поповнюється новими хімічними речовинами, частина з яких є забрудненнями. Властивості цих речовин та їх вплив на екологію потрібно вивчати. Ці дослідження можливі завдяки фізико-хімічним методам. Важливу роль відіграють методи за допомогою яких одночасно визначаються декілька речовин, що знаходяться в досліджуваному розчині та їх концентрації (наприклад, хроматографічний метод).

Фотометричний метод, його теоретичні основи та особливості

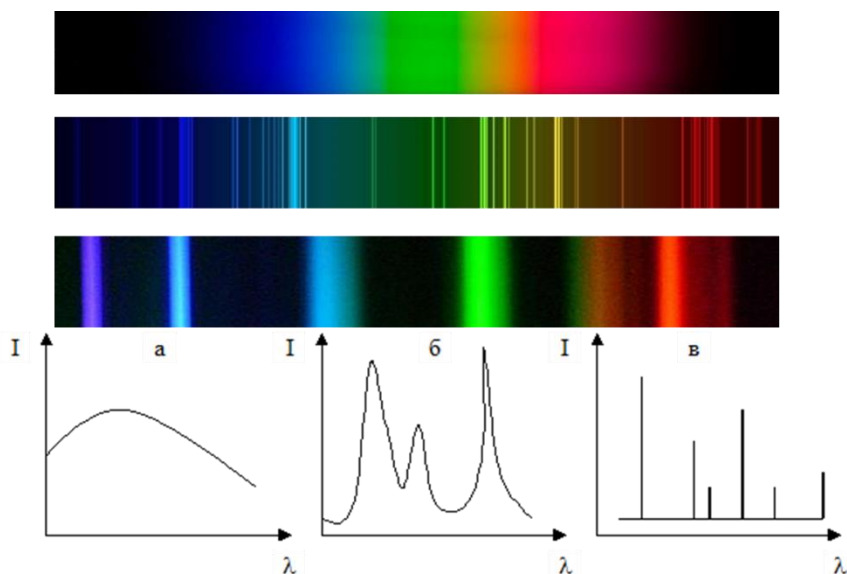
Фотометричний аналіз – сукупність методів молекулярно-абсорбційного спектрального аналізу, які ґрунтуються на вибіркового поглинанні електромагнітного випромінювання у видимій, ІЧ та УФ областях молекулами досліджуваної речовини (компонента) або його сполук з відповідним реагентом.

Спеціалісти і науковці фотометричний аналіз розглядають як групу методів якісного і кількісного аналізу по інтенсивності ІЧ, видимого і УФ випромінювання, до якої входять:

- *атомно-абсорбційний аналіз*
- *фотометрія полум'я;*
- *турбідиметрія;*
- *нефелометрія;*
- *люмінісцентний аналіз;*
- *спектроскопія відбивання;*

- *молекулярно-абсорбційний спектральний аналіз.*

В літературі також зустрічається інформація, що фотометричний аналіз включає колориметричний аналіз, спектрофотометрію і фотоколориметрію, яка відрізняється від спектрофотометрії тим, що поглинання світла вимірюється зазвичай у видимій області спектра, але інколи і в ближній УФ і ІЧ областях, тобто в інтервалі довжин хвиль від приблизно 315 до 980 нм. При цьому для виділення потрібної частини спектра шириною 10-100 нм можна використовувати не монохроматори, а світлофільтри. Загальний вид спектра показаний нище.



Види спектрів випромінювання:

а- суцільний (безперервний), б- смугастий, в- лінійчатий

При здійсненні фізико-хімічних визначень показників об'єктів навколишнього середовища та їх хімічних систем (наприклад, розчини) часто користуються поняттям «оптичні середовища». Основними властивостями яких є:

- ✓ оптична щільність та показник заломлення;

- ✓ прозорість (пропускання);
- ✓ поглинання (абсорбція);
- ✓ розсіювання;
- ✓ дисперсія;
- ✓ оптична анізотропія та неоднорідність;
- ✓ оптична активність;
- ✓ нелінійність.

Оптична щільність (оптична густина) та показник заломлення визначає швидкість поширення світла в середовищі. Показник заломлення показує, у скільки разів швидкість світла у вакуумі більша за швидкість світла в середовищі. Середовища з більшим показником називають більш оптично щільними.

Прозорість (пропускання) – це здатність середовища пропускати світло без істотного поглинання або розсіювання.

Поглинання (абсорбція) – властивість матеріалу перетворювати енергію світлової хвилі на інші види енергії (наприклад, теплову), що призводить до зменшення інтенсивності світла.

Розсіювання – зміна напрямку поширення світла через неоднорідності в середовищі.

Дисперсія – залежність показника заломлення середовища від частоти (або довжини хвилі) світла. Це зумовлює розкладання білого світла в спектр (наприклад, у призмі).

Оптична анізотропія – здатність середовища мати різні оптичні властивості залежно від напрямку поширення світла та його поляризації.

Неоднорідність характеризує зміну оптичних параметрів (наприклад, показника заломлення) від точки до точки.

Оптична активність – це здатність середовища обертати площину поляризації світла, що проходить крізь нього.

Нелінійність при інтенсивному опроміненні (наприклад, лазером) деякі середовища змінюють свої оптичні властивості (наприклад, показник заломлення) залежно від інтенсивності світла.

Прилади, їх загальна характеристика

Приладами, якими користуються в фотоелектроколориметрії є фотоелектроколориметри (ФЕК). Вони мають нескладну оптичну і електричну схеми. Більшість ФЕК мають набір з 10-15 світлофільтрів і представляють собою двопроменеві прилади, в яких пучок світла від джерела випромінювання проходить через світлофільтр і розподілювач світлового потоку, який ділить пучок на два, які направляються через кювети з досліджуванним розчином для порівняння. Після кювет паралельні світлові пучки променів проходять через діафрагми (калібровочні послаблювачі) які призначені для урівнювання інтенсивностей світлових потоків і потрапляють на два фотоелемента (приймачі випромінювання) під'єднані по диференціальній схемі до нуля-індикатора (гальванометр). Загальний вигляд приладів представлений на рис.



Фотометр фотоелектричний КФК-3-01



Фотоколориметр цифровий AP-120 APEL, Японія

Перевагами ФЕК є:

- ✓ простота конструкції;
- ✓ висока чутливість;
- ✓ досить велика світлосила.

Діапазон вимірювань оптичної густини знаходиться в межах значень приблизно 0,05-3,0, що дозволяє визначати багато елементів і їх сполук в широкому інтервалі концентрацій приблизно до 10^{-6} по масі. Чутливість і селективність визначення можна підвищити шляхом підбору реагентів, які утворюють інтенсивно забарвлені комплексні сполуки з досліджуваними речовинами, вибором складу розчинів і умов визначення. Похибка визначення на ФЕК не перевищує 5%.

При диференціальному фотометричному аналізі оптичну густину досліджуваного розчину виміряють відносно густини розчину порівняння, в якому компонент, що визначають знаходиться в концентрації близькій до концентрації в досліджуваному розчині. Це дозволяє визначати відносно великі концентрації речовин з похибкою, яка не перевищує 0,2-1% (у випадку спектрофотометрії).

Фотоколориметрія

У фотоколориметрії використовують хімічні реакції, при яких досліджувана речовина переводиться у забарвлену сполуку, що приводить до зміни кольору розчину. Вимірювання світлопоглинання такого забарвленого розчину здійснюють за допомогою фотоелемента. Порівняння інтенсивності забарвлення досліджуваної речовини з інтенсивністю забарвлення розчину відомої концентрації дає можливість визначати концентрацію забарвленої речовини в досліджуваному розчині.

Ступінь поглинання світла знаходиться в прямій залежності від концентрації забарвленого компонента і від товщини забарвленого шару. Ця залежність описується законом поглинання світла (закон Бугера-Ламберта-Бера) і має математичне вираження.

Розуміння того, як світло взаємодіє з різними середовищами, є основним для таких методів як фотометрія (вимірювання інтенсивності світла), спектроскопія (аналіз складу речовин за спектром випромінювання або поглинання). Перші дослідження явища поглинання світла були проведені у XVIII столітті П'єром Бугером, який відкрив базові закономірності цього процесу. Згодом його закон був розширений та вдосконалений Йоганном Ламбертом і Августом Бером, що дало змогу використовувати його в різноманітних наукових і практичних дослідженнях.

За законом Бугера-Ламберта-Бера

$$T = \frac{I}{I_0},$$

де T – коефіцієнт пропускання;

I – інтенсивність світлового потоку, що пройшла через досліджуваний розчин;

I_0 – інтенсивність світлового потоку, що пройшов через розчин в якому відсутні досліджувані речовини (розчин порівняння, наприклад, дистильована вода).

Поглинання світла виражають величиною абсорбційності або оптичною густиною D :

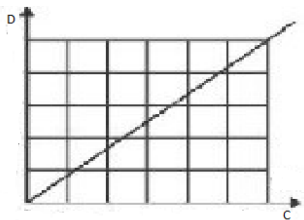
$$D = -\lg T = \lg \frac{I}{I_0}$$

Якщо прологарифмувати рівняння закону Бугера-Ламберта-Бера і змінити знаки на обернені, то рівняння набирає вигляд:

$$D = \varepsilon \cdot C$$

де C - концентрація забарвленої речовини в розчині, моль/дм³;

ε - товщина кювети, см.



Із цього рівняння видно, що оптична густина розчину прямо пропорційна концентрації забарвленої речовини й товщині шару розчину. Графічно залежність D від C має вигляд прямої, що проходить через початок координат.

Для застосування закону Бугера-Ламберта-Бера при дослідженні розчинів потрібно виконати такі умови:

- ✓ світло повинно бути монохроматичним, а його потік паралельним;
- ✓ закон діє для розбавлених розчинів (менше 0,01 моля);
- ✓ температура має бути незмінною;
- ✓ в розчині не повинні проходити побічні реакції (так як при даній довжині хвилі поглинання повинно бути для часток одного виду).

Таким чином, щоб виміряти концентрацію (C) забарвленого розчину, необхідно визначити його оптичну густина, тобто інтенсивність світлового потоку. Визначення ведуть в такій послідовності:

1. Готують серію стандартних розчинів;
2. Підбирають кювети й світлофільтр;
3. Вимірюють абсорбційність (оптичну густина - D) всіх стандартних розчинів;
4. Будують калібрувальний графік розчинів.
5. Готують досліджуваний розчин.
6. Вимірюють абсорбційність (оптичну густина) досліджуваного розчину;
7. За допомогою калібрувального графіку знаходять концентрацію (C) досліджуваного розчина.

Підготовка серії стандартних розчинів

Серія стандартних розчинів повинна охоплювати область можливих концентрацій компонента, що визначаєм в досліджуваному розчині. Концентрація стандартних і

досліджуваних розчинів повинна бути такою, щоб при вимірюванні оптична густина знаходилась в межах 0,01 – 1,0 одиниць. При цих значеннях абсорбційності відносна помилка визначення концентрацій буде мінімальною.

Для приготування стандартних розчинів спочатку готують еталонний розчин, а потім із нього готують методом розведення 5–8 стандартних розчинів з різною концентрацією.

Розрахунки наважки вихідного розчину проводять таким чином, щоб 1 дм³ розчину містив 0,1 г досліджуваного іону.

Розраховану наважку точно зважують на аналітичних терезах, переносять у мірну колбу, доводять водою до мітки і добре перемішують. Потім в одній і тій же мірній колбі, об'ємом 50 см³ готують стандартні розчини. Для цього в колбу відбирають певні кількості еталонного розчину, додають всі необхідні реактиви і доводять водою до мітки.

Підбір світлофільтрів

Світлофільтр поглинає із світлового потоку ті промені, які не поглинає розчин. Необхідно підбирати такий світлофільтр, який найбільш повно поглинає промені. Для підбору світлофільтра заміряють абсорбційність концентрованого стандартного розчину на всіх восьми світлофільтрах. Визначення проводять із тим світлофільтром, який показує максимальну чутливість приладу (приклади наведено нище).

Залежність кольору світлофільтра від довжини хвилі:

Колір розчину	Світло-фільтр	Область довжини хвилі, нм	Колір розчину	Світло-фільтр	Область довжини хвилі, нм
Жовто – зелений	Фіолетовий	400-450	Фіолетовий	Жовто-зелений	560-575
Жовтий	Синій	450-480	Синій	Жовтий	575-590
Оранжевий	Зелено-синій	480-490	Зелено-синій	Оранжевий	590-625
Червоний	Синьо-зелений	490-500	Синьо-зелений	Червоний	625-750

Підбір кювети

Попередньо вибір кювет проводиться візуально, відповідно інтенсивності забарвлення. Якщо розчин інтенсивно забарвлений, то треба використовувати кювети з малою робочою шириною (10-30 мм). Для розбавлених розчинів рекомендується підбирати кювети з великою робочою шириною (30-50 мм). При визначенні вхідна й вихідна робоча поверхні повинні бути чистими, без плям. Перед тим, як вставити кювету в кюветотримач, необхідно протерти її фільтрувальним папером.

Кювету треба підбирати таку, щоб для стандартного розчину оптична густина не перебільшувала 1, тому що прямо пропорційна залежність оптичної густини спостерігається від 0 до 1. Для цього і вимірюють оптичну гуστину вихідного стандартного розчину в кюветах різної робочої ширини.

Підготовка досліджуваного розчину

Ця операція включає виконання хімічної реакції за методикою, яка є специфічною для кожного визначення. Треба дуже точно дотримуватись вказаного в методиці порядку стосовно реактивів, їх концентрації, температури та інших факторів, які впливають на протікання реакції.

Після вимірювання оптичної густини досліджуваного розчину, відмічаємо одержане значення на калібрувальному графіку та визначаємо концентрацію досліджуваної речовини.

Перш ніж приступити до виконання фотометричних визначень, необхідно вибрати світлофільтр.

Фотометри, як правило, обладнані набором світлофільтрів від 4 до 10 штук з пропусканням у різних областях спектра. Для роботи дуже важливо вибрати світлофільтр, що підходить для даного аналізу, тому що чутливість визначення прямо залежить від довжин хвиль, які потрапляють у кювету, тобто від властивостей світлофільтра.

Колір ***розчину*** є додатковим до кольору поглинутого випромінювання. Так, розчин здається червоним, тому що він

пропускає без зміни червону область спектра, поглинаючи при цьому синьо-зелену. Інтенсивність цієї області довжин хвиль змінюється найбільш різко зі зміною концентрації. При наявності кількох світлофільтрів з близькими відтінками, вибирають той, при якому поглинання світла розчином являється максимальним **Розрахунок концентрації** речовини в розчині залежить від чутливості фотометричної реакції, обраного методу вимірювання інтенсивності забарвлення і від типу приладу, який застосовують для вимірювання. Для розрахунку концентрації речовини застосовують кілька методів.

1. Графічний метод заснований на побудові калібрувального графіка в координатах $D-C$ (концентрація). Для цього вимірюють оптичну густину еталонних розчинів при обраному світлофільтрі, і оптичну густину досліджуваного розчину D_x , потім за допомогою калібрувального графіка визначають концентрацію речовини C_x . Підпорядкування закону Ламберта-Бера не є строго необхідною умовою для цього методу.

Кольори розчинів і відповідних їм світлофільтрів

Колір розчину	Область максимального поглинання променів розчином, нм	Колір світлофільтра
Жовто-зелений	400-450	фіолетовий
Жовтий	450-480	синій
Жовтогарячий	480-490	зелено-синій
червоний	490-500	синьо-зелений
Пурпурний	500-560	зелений
Фіолетовий	560-575	жовто-зелений
Синій	575-590	жовтий

Зелено-синій	590-625	жовтогарячий
Синьо-зелений	625-700	червоний

2. Розрахунковий аналітичний метод. Готують один стандартний розчин і вимірюють його оптичну густину $D_{ст}$ при відомій концентрації. По формулі (пропорції) розраховують концентрацію досліджуваної речовини попередньо визначивши її оптичну густину D_x . Наприклад,

$$C_x = \frac{D_x \cdot C_{ст}}{D_{ст}}$$

де C_x – концентрація визначаємої речовини;

D_x – оптична густина визначаємої речовини;

$D_{ст}$ – оптична густина стандартного розчину з відомою концентрацією $C_{ст}$ визначаємої речовини.

Крім вище згаданих методів, є метод молярних коефіцієнтів поглинання та метод добавок, які практично зараз не використовуються.

Контрольні питання

1. Яке фізичне явище об'єднує групу оптичних методів?
2. Назвіть відомі Вам фізико-хімічні методи які знайшли практичне застосування у сучасних хімічних лабораторіях.
3. Коротко охарактеризуйте теоретичні основи фотометричного методу.
4. Назвіть вчених які вивчали оптичні явища, що стали основою методів та результати їх досліджень.
5. Яка залежність спостерігається між властивостями досліджуваного розчину та проходженням світлового потоку через нього.
6. Які прилади застосовують в фотометрії?
7. Що показує калібрувальний графік, як його будують?
8. Які оптичні величини визначають у фотометрії та їх зв'язок з концентрацією досліджуваної речовини?

Спектральний аналіз. Загальна характеристика та теоретичні основи методу

Спектральний аналіз – метод якісного і кількісного визначення складу речовин в основі якого дослідження їх спектрів випускання, поглинання, відбивання і люмінесценції з наступним розрахунком концентрацій за їхніми значеннями. В історичному плані широке практичне застосування спектральний аналіз знайшов в багатьох галузях людської діяльності, зокрема, на всіх стадіях геологорозвідувальних робіт, при дослідженні родовищ корисних копалин, при мінералогічних дослідженнях для визначення понад 70 елементів при вмісті від 10^{-6} до 10 % з можливістю одночасного визначення до 40 елементів у кожній пробі. На сьогодні спектральний аналіз є одним із основних методів визначення складу речовин, застосовується в багатьох галузях промисловості і практично в усіх екологічних структурах. В залежності від природи об'єкта дослідження розрізняють атомний та молекулярний спектральний аналіз.

Якщо вузький пучок білого світла спрямувати на бічну грань тригранної призми, то, по-різному заломлюючись у склі, промені, з яких складається біле світло, дадуть на екрані веселкову смужку, що називається спектром. У спектрі всі кольори розміщені завжди в певному порядку. Світло поширюється у вигляді електромагнітних хвиль. Наприклад, для атомів натрію в залежності від довжини хвилі, спектр зображується як показано на рисунку.

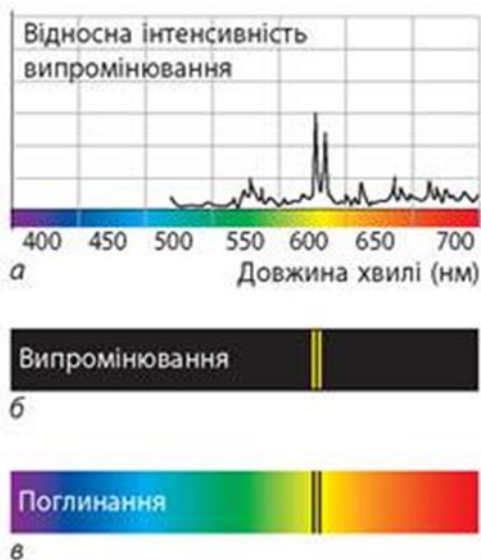


Рис. Лінійний спектр натрію:

а – залежність відносної інтенсивності випромінювання полум'я, що містить атоми натрію, від довжини хвилі;

б – спектр випромінювання (подвійна жовта лінія на темному фоні);

в – спектр поглинання (подвійна темна лінія на фоні неперервного спектра)

Атоми кожного хімічного елемента мають певні резонансні частоти, внаслідок чого саме на цих частотах вони випромінюють або поглинають світло. Це призводить до того, що на спектрах видимі лінії (темні або світлі) в певних місцях будуть характерні для тієї чи іншої речовини. Інтенсивність ліній залежить від кількості речовини і її стану. У кількісному спектральному аналізі визначають вміст досліджуваної речовини за відносною або абсолютною інтенсивністю ліній або смуг у спектрах.

Кожному кольору відповідає певна довжина електромагнітної хвилі. Довжина хвилі світла зменшується від червоних променів до фіолетових приблизно від 0,7 до 0,4 мкм

(400-700 нм). За фіолетовими променями у спектрі лежать ультрафіолетові промені, які невидимі для ока, але діють на фотопластинку. Ще меншу довжину хвилі мають рентгенівські промені. За червоними променями знаходиться область інфрачервоних променів. Вони невидимі, але сприймаються приймачами інфрачервоного випромінювання, наприклад спеціальними фотопластинками.

Оптичні діапазони електромагнітного випромінювання наведені нище:

№ п/п	Оптичні діапазони електромагнітного випромінювання	Довжина хвилі, нм
1.	Ультрафіолетовий: вакуумна дальня ближня	10-400 10-185 185-230 230-400
2.	Видимий: фіолетовий синій голубий зелений жовтий оранжевий червоний	400-700 390-420 420-455 435-494 494-565 565-595 595-640 640-750
3.	Інфрачервоний: ближня дальня	$750-10^6$ $750-25 \cdot 10^3$ $25 \cdot 10^3-10^6$

При поширенні через поглинаюче середовище електромагнітна хвиля взаємодіє з речовиною і таким чином змінює її енергетичний стан. Ця взаємодія відбувається через поглинання речовиною фотонів – квантів енергії світлової хвилі. При поглинанні окремий атом, іон, молекула взаємодіє з фотоном і збільшує свою енергію на величину, що дорівнює енергії фотона та переходить з основного енергетичного стану в збуджений.

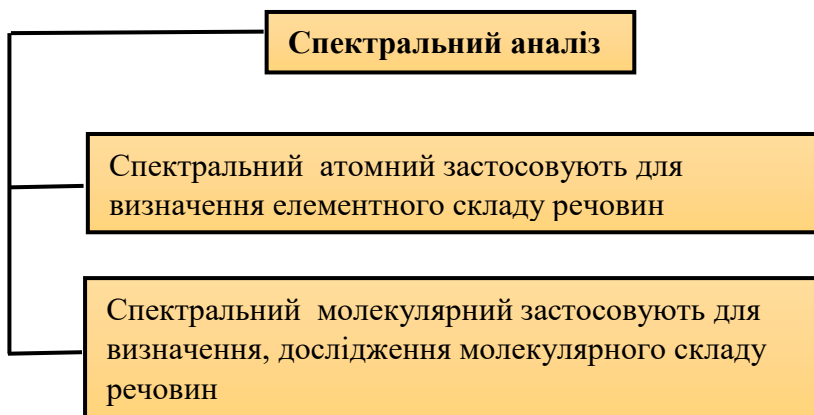
Згідно квантової теорії можливі енергетичні стани часток визначаються її природою, оточенням і фізичним станом речовини, процеси поглинання світла окремими атомами та молекулами протікають по різному. Таким чином при поглинанні фотона внутрішня енергія речовини збільшується на величину енергії кванта світла. Випускання випромінювання спостерігається тоді, коли частинка яка перебуває у збудженому стані, переходить в стан з меншою енергією. Для переведення частинок у збуджений стан, як правило, використовують поглинання випромінювання від зовнішнього джерела, високу температуру (полум'я або плазми), бомбардування електронами або іонами та інші методи.

Ми бачимо об'єкти забарвленими тому що вони пропускають або відбивають тільки частину видимого спектру. Коли поліхроматичне випромінювання (біле світло), яке містить весь спектр довжин хвиль із видимого діапазону, проходить через прозорий об'єкт, наприклад, досліджуваний розчин, останній поглинає випромінювання тільки певних довжин хвиль і пропускає інше. Світло, що пройшло через об'єкт, сприймається нами і може бути заміряне кількісно. Непрозорі об'єкти, наприклад, колоїдні розчини, поглинають частину випромінювання і відбивають іншу, яка і створює колір об'єкта.

Випромінювання, яке складається з електромагнітних коливань тільки певної довжини хвиль називається монохроматичним. В природі монохроматичне випромінювання зустрічається рідко, як правило випромінювання складається з електромагнітних коливань різних довжин хвиль. Наприклад, потік випромінювання від «розжарених» тіл, який ми можемо спостерігати – розжарена лава вулканів, сонячне світло, розплави металів, є поліхроматичним.

Оптичний спектральний аналіз характеризується відносною простотою виконання, відсутністю складної підготовки проб до аналізу, незначною кількістю речовини (10-30 мг), необхідної для аналізу на велике число елементів. Атомарні спектри (поглинання або випускання) одержують

переведенням речовини в пароподібний стан шляхом нагрівання проби до 1 000-10 000 °С. Як джерела збудження атомів при емісійному аналізі електропровідних матеріалів застосовують іскру, дугу змінного струму; при цьому пробу розміщують у зоні дії одного з вугільних електродів. Для аналізу розчинів широко використовують полум'я або плазму різних газів.



Розрізняють емісійний спектральний аналіз та абсорбційний спектральний аналіз. Назва емісійний походить від слова «емісія» (від латинського *emissio* - випускання, виверження), що означає випуск.



В залежності від мети дослідження, властивостей досліджуваних речовин, специфіки використовуваних спектрів, області довжини хвиль і т.і., хід аналізу, прилади, способи вимірювання спектрів та метрологічні характеристики результатів суттєво відрізняються. Розрізняють атомний і молекулярний, а також якісний і кількісний спектральний аналіз. Атомний спектральний аналіз здійснюють за оптичними і рентгенівськими (пулюєвими) спектрами. Для молекулярного спектрального аналізу використовують молекулярні спектри поглинання в інфрачервоній, видимій та ультрафіолетовій ділянках спектра. Серед методів спектрального аналізу – атомно-абсорбційний аналіз, атомно-флуоресцентний аналіз, лазерний спектральний аналіз, метод рентгенівської флуоресценції, атомний емісійний та інші. Тому в спектральному аналізі виділяють ряд самостійних методів, зокрема:

- *атомно-абсорбційний аналіз;*
- *атомно-флуоресцентний аналіз;*
- *інфрачервона спектроскопія;*
- *комбінованого розсіювання спектроскопія;*
- *люмінісцентний аналіз;*
- *спектроскопія відбивання;*
- *спектрофотометрія;*
- *ультрафіолетова спектроскопія;*
- *фотометричний аналіз;*
- *Фур'є-спектроскопія;*
- *рентгенівська спектроскопія.*

Історичні дані. Спектр походить від латинського *spectrum* «образ», «видіння» і означає широкий діапазон, сукупність чогось, що розкладається на складові частини. Систематичне вивчення спектрів відбулось в другій половині 19 століття. В 1859 році Г.Р.Кіргоф сформулював принципи спектрального аналізу, а в 1913 Н.Бор пояснив закономірності розташування спектральних ліній. Вивчення спектрів атомів сприяло навіть відкриттю декількох хімічних елементів.

Ці ж автори запропонували ідентифікацію хімічних елементів за оптичними спектрами атомів. За допомогою спектрального аналізу гелій (He) відкрили на Сонці раніше ніж на Землі. Але ще у 1854 році доктор Девід Альтер (англ. David Alter), науковець з міста Фріпорт, штату Пенсільванія (США) надрукував наукову працю, що описувала спектральні властивості 12 металів.

Спектральний аналіз виконується на приладах спектрофотометрах (загальна назва), яких в сучасному виконанні існує багато видів, застосування кожного з них відбувається в залежності від мети дослідження.

Практичне використання приладів на основі спектрального аналізу в хімічних лабораторіях екологічних структур м. Кропивницький

В лабораторії екологічного контролю м. Кропивницький використовується наступна модель спектрофотометра.



Спектрофотометр Ulab 102

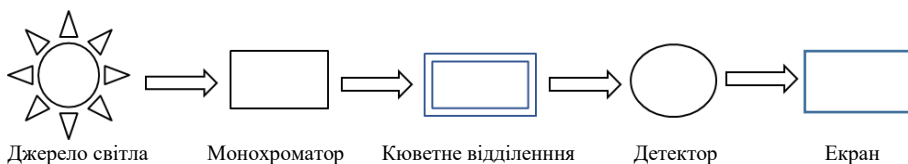
Це однопроменевий прилад загального призначення спеціально спроектований для задоволення потреб звичайних

лабораторій. Він ідеально підходить для різних областей застосування, таких як: охорона навколишнього середовища, хімія, біохімія, нафтохімія, аналізу продуктів харчування, напоїв, аналізу води і стічних вод та інших сфер діяльності людини.

Прилад включає 128x64 точковий матричний РК-дисплей для фотометричних результатів, відрізняється простотою експлуатації, діапазон довжин хвиль: 102:325 нм до 1000 нм, використовують у видимому і ультрафіолетовому діапазоні довжин хвиль спектра.

Спектрофотометр складається з п'яти частин:

- 1) Галогенної або дейтерієвої лампи як джерела світла;
- 2) Монохроматора для виділення необхідної довжини хвилі і усунення небажаного випромінення іншого порядку;
- 3) Кюветного відділення для досліджуваного розчину;
- 4) Детектора для реєстрації світла, що пройшло, і його перетворення в електричний сигнал;
- 5) Цифрового екрану для відображення значень поглинутого світла або того, що пройшло (див. схему).



Робота в хімічній лабораторії на спектрофотометрі потребує додаткової обробки визначасмої речовини, зокрема, температурної, яка виконується в термореакторах CR 3200/CR 2200. Це прилади для температурної обробки проб в лабораторіях, загальний вигляд термореактора та температурні режими приведені нище.



Терморектор CR

Терморектор має сім фіксованих температурних програм:

- 1: 148°C на 120 хвилин
- 2: 120°C на 30 хвилин
- 3: 120°C на 60 хвилин
- 4: 100°C на 30 хвилин
- 5: 100°C на 60 хвилин
- 6: 148°C на 20 хвилин
- 7: 150°C на 120 хвилин

Ще 8 температурних програм можуть бути запрограмовані користувачем. Температура реакції може бути встановлена в діапазоні від кімнатної до 170°C, час нагрівання від 0 до 180 хв. Терморегулятор вміщує 24 комірки для реакцій діаметром 16 мм.

Одним із важливих об'єктів в системі екології та охорони навколишнього середовища м. Кропивницький є міські очисні споруди, які на сьогодні використовують сучасну технологію очищення стічних вод, що складається з механічного та біологічного очищення. Лабораторний контроль за якістю очищення стоків здійснюють на всіх етапах технології, оскільки очищена вода скидається в річку Інгул, що є важливим для

охорони водних об'єктів так як в подальшому вода з річки використовується для господарських та питних потреб населених пунктів Кіровоградської та Миколаївської областей. Системний контроль за якістю очищення стічних вод проводиться більше ніж по 15 показниках, а в разі необхідності – більша кількість. Цей контроль здійснюють висококваліфіковані спеціалісти на сучасних приладах, одним із яких є атомно-абсорбційний спектрофотометр ICAP 7000.



Атомно-абсорбційний спектрофотометр ICAP 7000

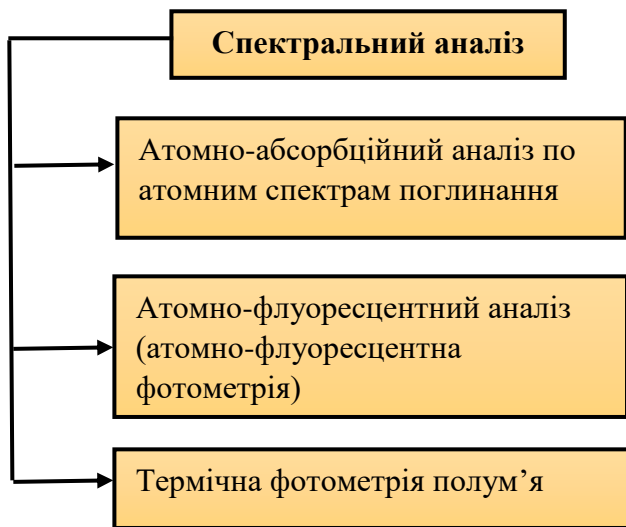
Прилад дає можливість визначати 33 елемента в пробах природних та стічних вод і питній воді, відповідно до діючого стандарту ДСТУ EN ISO 11885:2019. Це означає що одночасно виконується кількісне визначення всіх цих елементів, при цьому загальний час аналізу не залежить від їх кількості. Крім металів на приладі ICAP 7000 можна визначати S, P, As і ряд інших неметалів.

Головною особливістю цього приладу є його висока точність і діапазон вимірювання. Так, наприклад, у відповідності з нормативами ГДК забруднюючих речовин, які скидаються в

річку згідно установлених дозволів на спецводокористування підприємства «Очисні споруди», вміст Cu не повинен перевищувати $0,001 \text{ мг/дм}^3$, тоді як флуориметричним методом на аналізаторі рідини Флюорат-02-3м межа визначення складає $0,005 \text{ мг/дм}^3$.

Прилад забезпечує проведення кількісного хімічного аналізу ґрунтів, а також визначення вмісту групи кислоторозчинних елементів (металів) в пробах кеків, осадів станції аерації та інших екологічних об'єктів навколишнього середовища.

Так як єдиної загальноприйнятої класифікації оптичних методів немає, то група методів спектрального аналізу науковцями і вченими подається по-різному, зокрема, спектральний аналіз розглядають і у вигляді представленої нижче схеми, до якої додають і термічну фотометрію полум'я:



Фотометрія полум'я. Загальна характеристика

Фотометрія полум'я – оптичний метод кількісного елементного аналізу по атомним спектрам випускання. Для одержання спектрів досліджувану речовину переводять в атомний стан у полум'ї.

Фотометрію полум'я (емісійну) розглядають також як швидкий оптичний метод кількісного аналізу для визначення лужних (Na, K, Li) та лужноземельних металів (Ca, Ba, Sr). Зразок розпилюється в полум'я, де атоми збуджуються і випромінюють світло певного кольору, інтенсивність якого прямо пропорційна концентрації елемента.

Основні особливості методу такі:

- ✓ тепло полум'я випаровує розчинник,
- ✓ руйнує зв'язки та збуджує вільні атоми, які випромінюють світло при поверненні в основний стан.

Для вимірювання застосовують спеціальні фільтри або монохроматори, які виділяють характерну довжину хвилі елемента, а детектор вимірює інтенсивність випромінювання.

Перевагами методу є висока чутливість (до мкг/мл) та швидкість визначення, метод не застосовується для елементів що утворюють важколеткі сполуки (наприклад, Al, Ti, Zr).

Метод знайшов широке застосування в екології та охороні навколишнього середовища при аналізі ґрунтів, води, в медицині для аналізу крові, харчовій та хімічній промисловості.

В хімічних лабораторіях застосовують сучасні прилади, які мають загальну назву полум'яні фотометри або фотометри полум'я, загальний вигляд яких представлений нижче.



Полум'яні фотометри

Це аналітичні прилади, які використовують полум'я як джерело збудження світла та використовують фотоелектричний детектор для вимірювання інтенсивності випромінювання, що випускається збудженим елементом, коли він повертається до основного стану зі збудженого. Відповідно до його характерного спектру та інтенсивності світлової хвилі визначають категорію елемента та його вміст.

Полум'яний фотометр включає в себе частину спалювання газу та полум'я, оптичну частину, фотоелектричний перетворювач, а також частину виявлення та запису. Температура полум'я відносно низька, тому лише кілька елементів можуть збуджуватися, а отриманий спектр є відносно простим тому цей метод особливо підходить для визначення елементів лужних і лужноземельних металів, для збудження яких не потрібні високі температури.

Полум'яна фотометрія використовує теплову енергію самого полум'я для збудження деяких атомів, наприклад, лужноземельних металів, змушуючи ці атоми поглинати енергію, а потім переходити на наступний енергетичний рівень. Ця енергія, яка виділяється, має певну спектральну характеристику, що означає певний діапазон довжин хвиль. Наприклад, коли кухонну сіль поміщають у полум'я, воно стає жовтим, оскільки спектр енергії, що виділяється, коли атоми натрію повертаються до нормального рівня енергії в полум'ї, жовтий. Її часто називають полум'яною реакцією.

Колір різних лужних металів у полум'ї різний. За допомогою різних фільтрів можна провести якісний тест. Інтенсивність полум'я, у свою чергу, прямо пропорційна концентрації атомів, що містяться в розчині, що є основою для кількісного визначення.

Оскільки температура полум'я не дуже висока, енергія, що виділяється атомами, які підлягають вимірюванню, обмежена. Крім того, в процесі згоряння відбувається самопоглинання, тому визначення є лінійним лише в діапазоні низьких концентрацій.

Полум'яний фотометр є відносним вимірювальним приладом, а значення концентрації досліджуваного зразка є відносним значенням в порівнянні з концентрацією стандартного зразка за тих самих умов випробування. Тому необхідно підготувати набір відповідних стандартних зразків перед тестуванням, потім виконати операцію калібрування та побудувати криву вручну або за допомогою приладу, і, нарешті, протестувати досліджуваний зразок, щоб отримати значення його концентрації або інші необхідні дані.

Електрохімічні методи аналізу. Загальна характеристика. Класифікація методів

Електрохімічні методи аналізу представлені групою методів, що базуються на вимірюванні та реєстрації електричних параметрів (електропровідності, потенціалу електрода, кількості електрики, сили граничного дифузійного струму та ін.), величини яких функціонально пов'язані зі значенням концентрацій компонентів, що аналізують. Інколи електрохімічні методи аналізу розглядають як такі, що ґрунтуються на вимірюванні показників електрохімічних явищ, які виникають у досліджуваному розчині або на поверхні електродів, взаємодіючих з розчином. У сучасних лабораторіях практично використовують понад 75 електрохімічних методів аналізу та їх варіантів.

Характерною особливістю цих методів є широкий діапазон концентрацій (1^{-1} - 10^{-9} моль/дм³), висока точність та відтворюваність визначень, простота автоматизації аналізу. Класифікацій цих методів існує декілька.

Сучасна класифікація електрохімічних методів представлена трьома групами:

- методи аналізу, пов'язані з перебігом реакцій на електродах;
- методи аналізу, не пов'язані з перебігом реакцій на електродах;

- методи аналізу, пов'язані зі зміною структури подвійного електричного шару на межі розділу електрод – розчин.

До першої групи методів належать різні варіанти потенціометрії, кулонометрії і вольтамперометрії. До другої групи – різні варіанти кондуктометрії і діелектрометрії. До третьої групи належать методи, що базуються на вимірюванні нефарадеївського імпедансу¹ (тензаметрія) і поверхневого натягу на межі поділу електрод – розчин, що аналізують.

В електрохімічних методах як правило визначають:

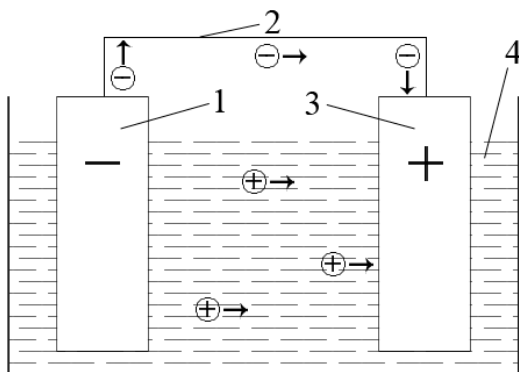
- а) опір розчину електричному струму;
- б) потенціал, що виникає на електродах, занурених у розчин;
- в) електрохімічну реакцію на електродах, що виникає при накладенні певного потенціалу.

Практичне використання в сучасних лабораторіях знайшли такі методи як:

- ✓ потенціометрія – вимірювання потенціалів, що виникають на електродах;
- ✓ кондуктометрія – вимірювання опору досліджуваного розчину;
- ✓ кулонометрія – вимірювання кількості електрики, пройдені через розчин речовини в ході її електрохімічного перетворення.

У всіх цих методах величина електричного сигналу пропорційна концентрації речовини. Для проведення електрохімічних вимірювань застосовують спеціальні прилади, особливістю яких є, наприклад, те що прилад для проведення електрохімічного аналізу зазвичай складається з електричної комірки і пристрою вимірювання. В електрохімічну комірку поміщені електроди. ***Існують два типи електрохімічних комірок –гальванічний елемент і електролітична комірка*** (див. схему гальванічного елемента).

¹ Імпеданс – повний опір електричного кола змінному струму (з урахуванням як активної, так і реактивної складової).



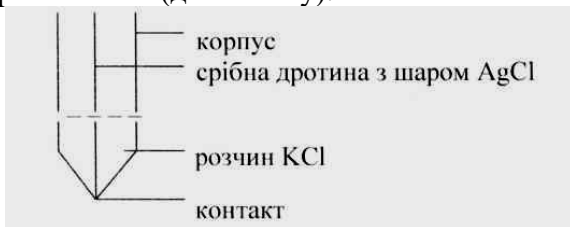
1,3 – електроди; 2 – електрохімічний ланцюг;
4 – досліджуваний розчин.

У гальванічному елементі електрохімічна реакція на електродах і електричний струм виникають самовільно, при зануренні електродів у відповідний розчин і зовнішньому контакті між електродами. Гальванічні елементи використовують для потенціометричного вимірювання концентрації речовин.

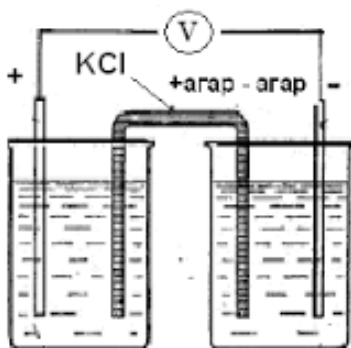
В електролітичній комірці електрохімічна реакція починається при накладанні на електроди деякого стороннього потенціалу.

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

Наприклад, стандартний хлорсрібний електрод являє собою срібну дротинку, покриту шаром AgCl і занурену в насичений розчин KCl (див. схему).



Електрод сполучається з розчином у комірці через електричний місток (розчин KCl, що містить агар-агар, доданий для підвищення в'язкості, як показано на схемі для гальванічного елемента). В електроді використана електрохімічна система Ag/AgCl/KCl. Потенціал електрода в насиченому розчині KCl дорівнює $E = 0,200$ В (див. схему).



Потенціометрія (від латинського «*potentia*» – сила, потужність та грецького «*metreo*» – вимірюю) електрохімічний метод дослідження і аналізу речовин, який ґрунтується на залежності рівноважного електродного потенціала E від термодинамічної активності a компонентів електрохімічної реакції: $aA + vB + \dots ne \leftrightarrow mM + pP + \dots$. Ця залежність описується рівнянням Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b \dots}{a_M^m \cdot a_P^p \dots}$$

де E_0 – стандартний потенціал;

R – газова постійна;

T – абсолютна температура;

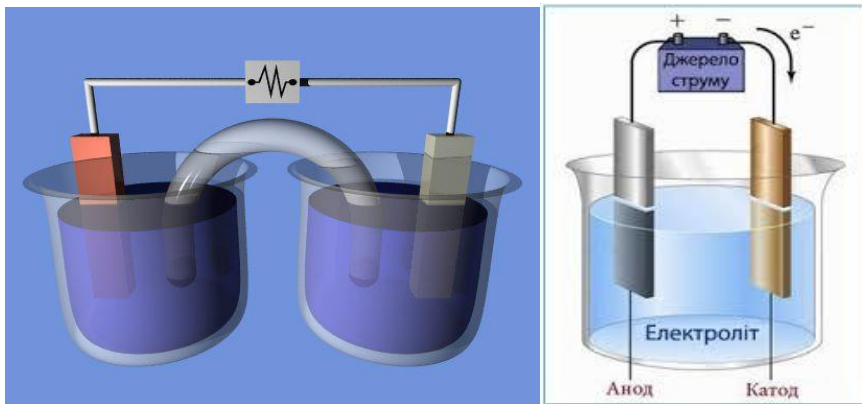
n – число електронів, що приймають участь в реакції;

A, B, \dots, M, P – іони і молекули в рідкій, твердій або газоподібній фазі.

Активності твердих і газоподібних компонентів у розчині приймають за одиницю.

При потенціометричному вимірюванні складають гальванічний елемент з індикаторним електродом потенціал якого залежить від активності хоч би одного з компонентів електрохімічної реакції і електродом порівняння і вимірюють електрорушійну силу (ЕРС) цього елемента.

В потенціометрії використовують гальванічні елементи двох типів: першого – коли обидва електроди знаходяться в досліджуваному розчині і другого – коли електроди знаходяться в різних розчинах, які мають між собою електролітичний контакт, схеми яких показані нижче.



В цьому випадку розчини можуть змішуватись один з іншим тільки шляхом дифузії. Зазвичай їх розділяють пористою керамічною або пластиковою перегородкою або іншим чином. Елементи першого типу використовують для таких досліджень:

- вимірювання констант рівноваги хімічних реакцій;
- вимірювання констант дисоціації електролітів;
- вимірювання констант стійкості комплексних сполук;
- вимірювання добутку розчинності;
- вимірювання стандартних електродних потенціалів;

- вимірювання активності іонів та коефіцієнтів активності іонів.

Елементи другого типу використовують для визначення:

- активності іонів та коефіцієнтів активності іонів;
- в потенціометричних методах аналізу;
- інших визначень.

Розрізняють методи так званої прямої потенціометрії і потенціометричне титрування.

В історичному плані першими методами прямої потенціометрії були способи визначення водневого показника рН. З появою мембранних іоноселективних електродів з'явилась іонометрія (рХ метрія). Інколи рН метрію також розглядають як варіант іонометрії.

Пряма потенціометрія використовується для безпосереднього визначення a (активності) іонів (наприклад, Ag^+ в розчині AgNO_3) по значенню E відповідного індикаторного електрода (наприклад, срібного). При цьому електродний процес повинен бути оборотним.

До прямої потенціометрії відноситься «редоксметрія» - метод вимірювання стандартних потенціалів та реальних окислювально-відновних потенціалів і констант рівноваги окислювально-відновних реакцій. Окислювально-відновний потенціал залежить від активності окисленої ($a_{\text{ок}}$) і активності відновленої ($a_{\text{від}}$) форм речовин. Редоксметрію використовують для визначення концентрації іонів в розчинах.

Метод прямої потенціометрії використовують для вивчення механізму і кінетики реакцій осадження і комплексоутворення, для цього застосовують металеві електроди. Цей метод має важливі переваги: в процесі визначення склад досліджуваної речовини не змінюється, як правило при визначенні не потрібно попередньо виділяти досліджувану речовину. Метод легко автоматизується, що дозволяє використовувати його для безперервного контролю технологічних процесів.

Широке практичне застосування набув метод потенціометричного титрування для визначення багатьох речовин водних і неводних середовищ. При цьому реєструють зміну потенціала індикаторного електрода в процесі титрування досліджуваного розчину стандартним розчином реагента, в залежності від об'єма останнього.

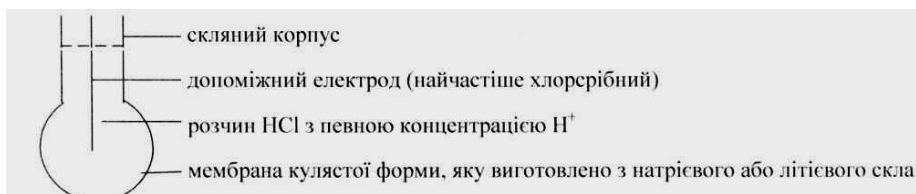
Метод рН-метрії

рН-метрія – сукупність потенціометричних методів визначення водневого показника рН. Ці методи засновані на вимірюванні ЕРС (електрорушійної сили) гальванічного елемента, який складається з індикаторного електрода, що зворотно реагує на зміну активності (a_{H}) іонів водня та електрода порівняння (насиченого каломельного або хлорсрібного). Останній, як правило, занурюють в розчин електроліта, який з'єднаний з досліджуванним розчином «соляним містком» - трубкою, заповненою насиченим розчином хлориду калію.

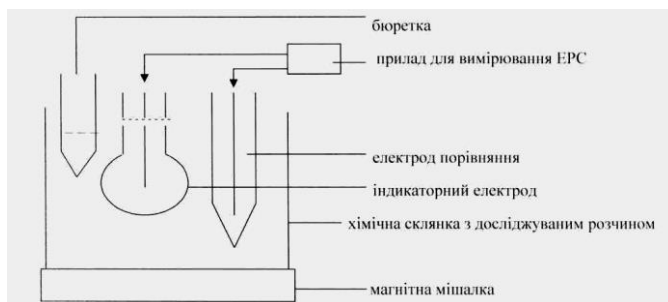
Індикаторним може бути водневий електрод, який являє собою покриту платиною чорнотою платинову пластину, занурену в розчин кислоти, насичений газоподібним воднем $P_{\text{H}_2}=1$ атм (101,3 кПа) і активності іонів H_3O^+ $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$ потенціал цього електрода прийнятий за нуль при будь-якій температурі (стандартний водневий електрод). Згідно рівняння $\text{H}^+ + e \leftrightarrow 1/2\text{H}_2$ потенціал водневого електрода $E = -0,0591$ рН при температурі 25°C. Водневий електрод придатний для визначення рН в інтервалі від 0 до 14. Для практичного застосування він незручний так як має відносно складну будову, досить швидко відбувається «отруєння» платини. Є необхідність одержання електролітично чистого H_2 , а також існує неможливість визначати рН в присутності окисників, відновників та іонів важких металів. Тому для практичної роботи використовують інші електроди, дія яких зворотно відносно H^+ : хінгідронний, сурм'яний і скляний, потенціали яких відраховують від

потенціала стандартного водневого електрода (воднева шкала потенціалів).

В сучасних визначення рН досліджуваних розчинів сурм'яний і хінгідронний електроди майже не використовуються. Широкого застосування набув скляний електрод, який являє собою тонкостінний шар зі скла спеціального хімічного складу, наприклад такого – 72% SiO₂, 8% CaO, 20% Na₂O, припаяного до скляної трубки (див. схему).



В шар наливають 0,1М розчин HCl і занурюють в нього хлорсрібний електрод (срібна проволка в насиченому розчині AgCl – це електрод порівняння (див. схему).



Чутливим до іонів H⁺ є тільки скляна мембрана на кінці електрода, який попередньо витримують в 0,1 М розчині HCl. Потенціал скляного електрода визначається рівнянням $E = \text{const} + 0,0591 \lg a_{H^+}$ в широкому інтервалі рН, який залежить від сорту скла. Склад скла, що використовується для виготовлення мембрани впливає на величину константи рівноваги (K_{н-м}) обміну між іонами H⁺ в середовищі гідратованого геля на поверхні мембрани і іонами лужних

металів в розчині. Більшість електродів не здатні розрізняти іони H^+ та іони Na^+ , K^+ , Li^+ при $pH > 11$, але є електроди до $pH 14$.

Недоліком скляного електрода є нестабільність в часі так званий «потенціал асиметрії» (він входить у величину $const$). Це пояснюється нерівноцінністю зовнішньої і внутрішньої поверхні скляної мембрани. Тому необхідно періодично градувати електрод по буферним розчинам з відомим значенням pH .

Потенціал скляного електрода встановлюється швидко, похибка визначається pH в інтервалі $2-10 \pm 0,05pH$. Визначенню не заважають розчинні газоподібні речовини, окисники, відновники, білки. Недостовірні результати будуть в розчинах з низькою буферною ємністю, наприклад, у воді заважають визначенню концентровані розчини кислот та лугів, а також речовини, що дегідратують.

Скляний електрод придатний для визначення pH розчинів, емульсій, суспензій, паст. В залежності від призначення розміри його змінюються в широких межах, є навіть такі, що визначають pH в малих об'ємах ($\sim 0,02$ мл).

Скляний електрод має високий електричний опір (10^7-10^8 Ом) тому для визначення його потенціала необхідний спеціальний прилад pH метр, який представляє собою електронний вольтметр з високим входним опором або потенціометр з електродним підсилювачем (замість гальванометра). В цьому випадку підсилений на декілька порядків струм в схемі з досліджуваним елементом можна фіксувати грубим міліамперметром. На рис. представлений загальний вигляд деяких сучасних pH метрів. Ці зразки використовують в основному для визначення pH води та різних водних середовищ.



Загальний вигляд сучасних рН-метрів

Для визначення рН скляний електрод та електрод порівняння (каломельний) занурюють спочатку в буферний розчин з відомим рН_{ст} (так званий рН стандарт) і налаштовують рН метр на величину рН цього розчину. Потім електроди промивають і переносять в досліджуваний розчин рН_x, при цьому:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_{\text{ст}} + [(E_x - E_{\text{ст}})F/2,303RT]$$

де E_x , $E_{\text{ст}}$ – відповідні потенціали скляного електрода;

F – число Фарадея;

R – газова постійна;

T – абсолютна температура (град. Кельвіна).

Число Фарадея (або стала Фарадея, F) — це фізична стала, що дорівнює електричному заряду одного моля електронів (або інших одновалентних частинок), і становить приблизно 96 485,332 Кл/моль, яка використовується в законах електролізу для розрахунку маси речовини, що виділяється на електроді при протіканні електричного струму.

Універсальна газова стала – константа, що дорівнює роботі розширення одного моля ідеального газу в ізобаричному процесі при збільшенні температури на 1 К позначається латинською буквою R . У Міжнародній системі одиниць (SI) універсальна газова стала дорівнює точно $R = 8,31446261815$ Дж/(моль·К).

Для зручності шкалу рН метра градуують в одиницях рН і забезпечують спеціальним пристроєм для контролю температури розчину (для регулювання величини $2,303 RT$)

Для градування скляного електрода в якості рН стандартів рекомендовані:

1. Насичений розчин тартрата К;
2. 0,05 М розчин біфталата К;
3. Суміш 0,05М розчину KH_2PO_4 і 0,025 М розчину Na_2HPO_4 ;
4. Суміш 0,008695 М розчин KH_2PO_3 і 0,03043 М розчин Na_2HPO_4 ;
5. 0,01 М розчин $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

При 25°C величина рН цих розчинів дорівнюють відповідно:

1	2	3	4	5
3,56	4,01	6,87	7,41	9,18

Причому рН буде мати одне і теж значення незалежно від того, який з рН – стандартів буде взятий при градуванні електрода.

Хоч виміряні рН метром значення рН дорівнюють $-lg a_{H_3O^+}$ тільки для дуже розбавлених водних розчинів, але в той же час ці величини є корисною характеристикою кислотності розчинів в тому числі і неводних.

При заміні води неводним розчином збільшується електричний опір розчину, стає менш відтворюваним потенціал електрода, тому рекомендується розглядати кожний розчинник як незалежну систему з власною шкалою кислотності, ширина якої визначається величиною константи автопротолізу розчинника.

Автопротооліз – зворотний процес взаємодії двох молекул амфотерного протонного розчинника, в якому одна з молекул передає протон (виступає кислотою Бренстеда), а друга приймає його (виступає основою). Для протонних розчинників автопротолиз є випадком автоіонізації.

рН-метрію використовують для контролю досліджуваних розчинів в екології, різних технологічних процесів і т.і.

Окремим способом рН-метрії розглядають іонометрію, в якій визначення виконують за допомогою приладів – іономірів.

Загальна характеристика іономірів та іонометрії

Іономіри — це високоточні електрохімічні прилади для аналізу рідких середовищ, що визначають активність (рН, рХ) та молярну концентрацію іонів, а також окисно-відновний потенціал і температуру. Вони широко використовуються в лабораторіях, промисловості та екології для контролю якості води, харчових продуктів та сировини.

Розрізняють такі типи іономірів: *лабораторні* (висока точність) та *портативні* (для польових вимірювань). Вимірювані параметри: рН (водневий показник), рХ (активність інших одновалентних/двовалентних іонів), концентрація (в мол/л або мг/л).

В основі принципу дії іономірів вимірювання ЕРС електрохімічної комірки (потенціометричне вимірювання). При цьому застосовують:

- пряму потенціометрію;
- метод «відомої добавки»;
- багатоточкову калібровку.

Сучасних іономірів існує багато типів, тому при виборі приладу враховують технічні характеристики, як самого іономіра так і перелік задач, які потрібно виконати при дослідженні.

Сучасні моделі (наприклад, I-160MI) є мікропроцесорними, підтримують діалоговий режим, автоматичне закінчення вимірювань та зберігання даних. Найбільш популярними моделями на сьогодні є серії AI-123/125, I-160MI та рХ-150MI. Нище представлений загальний вигляд деяких з цих іономірів.



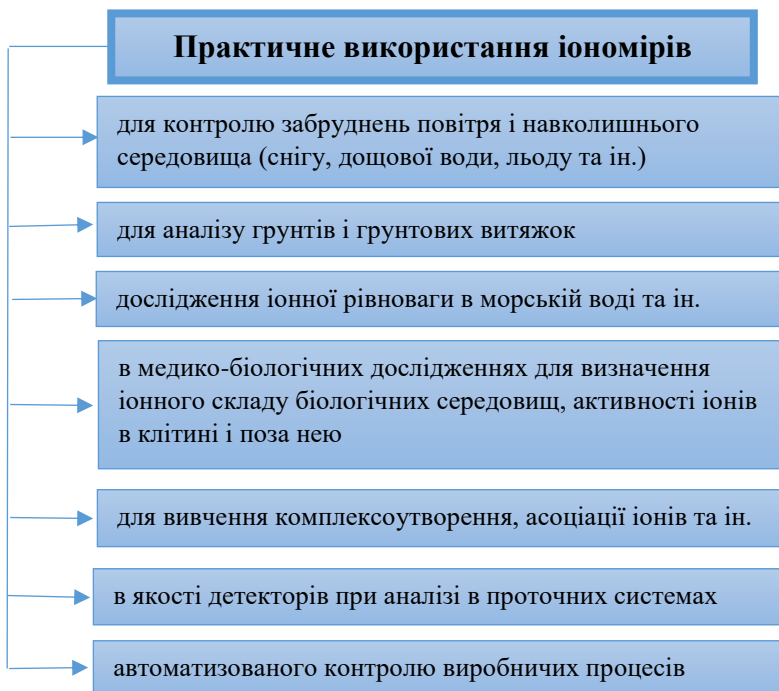
Іономір лабораторний AI-125

Іономір лабораторний AI-123

В системі екології та моніторингового контролю іономіри використовують для визначення концентрації (активності) різних іонів в розчині, а також для аналізу та контролю процесів,

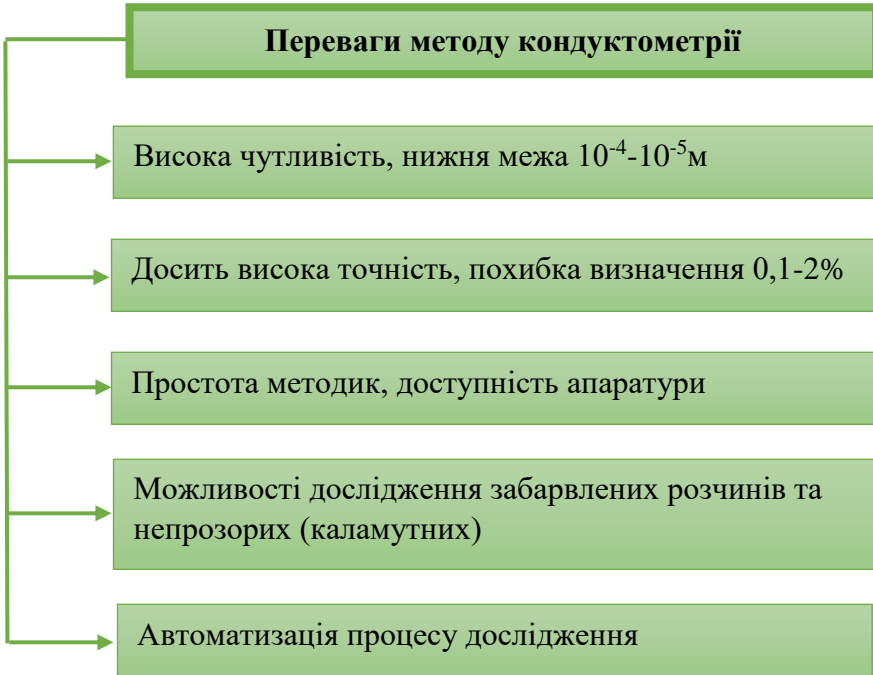
протікання яких супроводжується зміною іонного складу розчинів.

Нище приведена схема практичного використання іономірів.



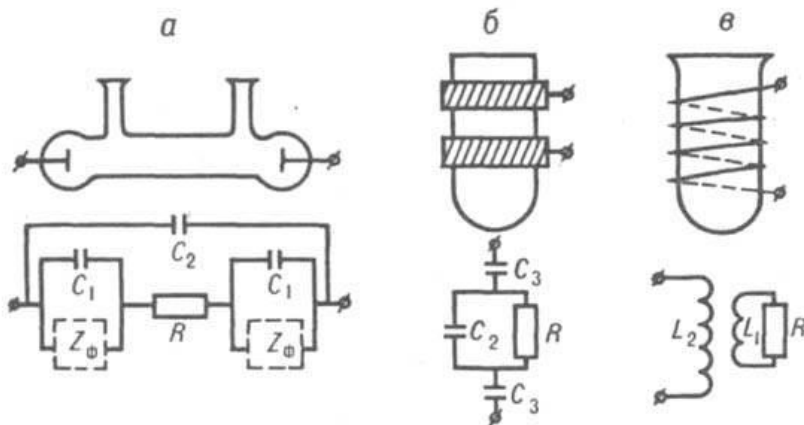
Метод кондуктометрії

Кондуктометрія (від англ. *conductivity* – електропровідність і грецькою *metreo* – вимірюю) сукупність електрохімічних методів аналізу, оснований на вимірюванні електропровідності рідких електролітів, яка пропорційна концентрації.



Розрізняють контактну і безконтактну кондуктометрію. Найбільше розповсюдженим є контактний низькочастотний і безконтактний високочастотний методи. Практично використовують так-звану пряму кондуктометрію – спосіб визначення концентрації речовини за безпосереднім вимірюванням електропровідності (метод аналізу). Контактна кондуктометрія – це спосіб вимірювання (на відміну від безконтактної), при якому електроди приладу занурюються безпосередньо в розчин.

В контактних методах визначення проводять за допомогою спеціальних контактних кювет, основні типи яких схематично показані на рисунку нище з представленням загальної схеми кондуктометра. В методі кондуктометрії використовують електроди з Pt, Ti, сталі або інші. Для вимірювання електропроводності розчинів з високою концентрацією електроліта (10^{-2} – 10^{-3} м) застосовують платиновані електроди з розвиненою поверхнею. В прямій кондуктометрії визначають концентрацію (якщо між цими величинами є лінійна залежність метод використовується в основному для розбавлених розчинів).



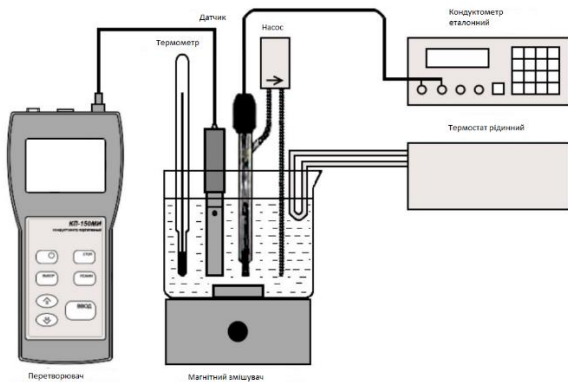
Кондуктометричні «кювети» та їх еквівалентні електричні схеми

а – контактна кювета;

б – об'ємна кювета,

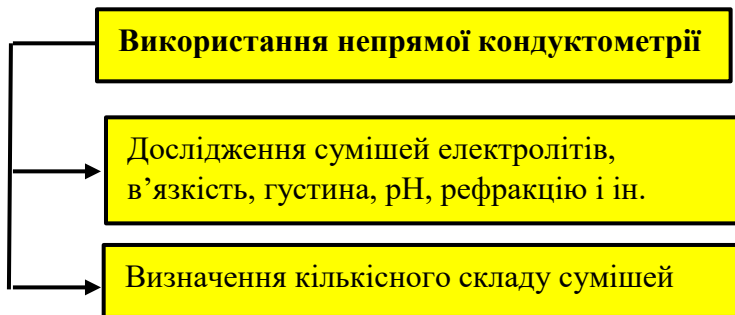
в – індуктивна кювета

R – опір електроліта; C_1 – ємність подвійного електричного шару на межі фаз «електроліт-електрод»; C_2 – ємність розчину; C_3 – ємність конденсатора, утвореного стінкою кювети і зовнішнім електродом; Z_p – фарадеевський коефіцієнт; L_1, L_2 – індуктивності відповідно електроліта і катушки.



Загальна схема кондуктометра (стаціонарні умови)





В кондуктометрії використовують кондуктометричне титрування, яке ґрунтується на різних реакціях. Натомість часто застосовують кислотно-основне титрування. Контактні методи відрізняються високою точністю, а тому використовують не тільки для хімічного аналізу, але і для вивчення кінетики реакцій, визначення констант дисоціації (асоціації) електролітів, розчинності осадів, коефіцієнта дифузії і інших показників.

Безконтактні методи використовують для відносних визначень електропровідності, головним чином для високочастотного титрування, ці методи менш точні ніж контактні, але вони характеризуються більшою чутливістю. Їх використовують для кислотно-основного титрування розчинників, в якості детекторів в хроматографії, експрес аналізу органічних речовин, повітря і промислових газів, аналізу хімічних реактивів, контролю якості лікарських засобів в запаяних ампулах, для вивчення комплексоутворення, гідроліза, сольватації, фазових переходів.

Що є основою роботи кондуктометра? Тут можна назвати принцип вимірювання рівня провідності струму в досліджуваному середовищі. Найкраще це розглянути на прикладі рідини. Два електроди поміщають у рідину та подають на них напругу. В результаті вимірюється сила струму, а відповідні дані відображаються на дисплеї.

На точність отриманих результатів дуже впливає температура, тому сучасні прилади мають температурну компенсацію. Часто такі пристрої мають додатково незалежний термометр. Кондуктометри відрізняються за точністю вимірювань, робочим вимірюваним діапазоном, наявністю або відсутністю вимірювача температури, а також температурною компенсацією. Найчастіше промислові кондуктометри мають спеціалізацію, а деякі (професійні) крім цього, - портативні додаткові функції, до яких може належати вже згаданий датчик температури, рН метр, оксиметр, солемер та інші значущі параметри, що вимірюються.

На рис. представлений загальний вигляд деяких зразків сучасних кондуктометрів.



Зразки сучасних кондуктометрів (для аналізу води)

Хроматографічний метод

Хроматографія – метод виділення і аналізу речовин та їх фізико-хімічних досліджень. Слово "хроматографія" походить від грецьких слів *chroma* (χρῶμα – «колір») та *grapho* (γράφω – «пишу»), що дослівно означає «кольорове письмо» або «кольорове зображення»; назва виникла через перші експерименти з розділення яскраво забарвлених рослинних пігментів. В основі методу – розподіл досліджуваної речовини між двома фазами – рухомою і нерухомою. Нерухома, як правило, являє собою сорбент з розвиненою поверхнею, а рухома – потік газу (пару, речовини у понадкритичному стані) або рідини. Потік рухомої фази фільтрується через шар сорбенту або переміщується над ним.

В залежності від агрегатного стану рухомої фази розрізняють : газову, капілярну та рідинну хроматографію. Нерухомою фазою можуть бути тверді тіла та рідини. В залежності від агрегатного стану рухомої і нерухомої фази розрізняють такі види хроматографії:

- газоабсорбційну хроматографію (газо-твердофазну);
- газо-рідинну хроматографію (газорідинно-твердофазну);
- рідинно-твердофазну хроматографію;
- рідинно-рідиннофазну;
- інші.

Практичне використання досить поширене знайшла тільки газо-рідиннотвердофазна хроматографія, або газова хроматографія. Використовують також і рідинно-рідиннотвердофазну хроматографію в якій нерухомою фазою є твердий носій з нанесеною на його поверхні рідиною) або рідинна хроматографія. За механізмом розділення речовин розрізняють такі види хроматографії:

- адсорбційну;
- розподільчу;

- іоннообмінну;
- ексклюзивну;
- афінну (біоспецифічна);
- осадову.

Практично можливе застосування одночасно декількох механізмів розділення, наприклад, адсорбційно-розподільчий.

По будові сорбційного шару нерухомої фази розрізняють колонкову і площинношарову хроматографію. До останньої відносять тонкошарову хроматографію і паперову хроматографію. В колонковій хроматографії виокремлюють капілярну, в якій сорбент розміщений на внутрішніх стінках колонки, а центральна частина колонки залишається не заповненою сорбентом, тобто відкритою для потоку.

В залежності від способу введення досліджуваної проби і способу переміщення хроматографічних зон по шару сорбента розрізняють такі варіанти хроматографії: проявний, фронтальний, витіснювальний. Найбільш часто використовується проявний, в якому досліджувану суміш періодично імпульсно вводять в потік рухомої фази. В колонці досліджувану суміш розділяють на окремі компоненти, між якими знаходяться зони рухомої фази.

Основи хроматографічного процесу

Для проведення хроматографічного розділення речовин або визначення їх фізико-хімічних характеристик зазвичай використовують спеціальні прилади хроматографи.

Рідинні хроматографи – це аналітичні прилади, що використовуються для якісного та кількісного аналізу складних сумішей. Їх основне призначення – розділення компонентів за принципом різного ступеня взаємодії з рухомою та нерухомою фазами. Застосування цих приладів особливо важливе в тих випадках, коли необхідно виявити і виміряти навіть найменші

кількості речовини, так звані «сліди» в препаратах, продуктах або біологічних об'єктах.



Сучасний рідинний хроматограф Shimadzu Nexera UC

Shimadzu Nexera UC – це універсальна хроматографічна система, призначена для вирішення складних завдань з високою чутливістю, особливо для натуральних продуктів, фармацевтики та аналізу чистоти, пропонуючи гнучкість у роботі та інтелектуальні функції.



Газохроматографічний комплекс Shimadzu

Газохроматографічний комплекс Shimadzu – це високоточне аналітичне обладнання для розділення та ідентифікації летких сполук, відоме своєю надійністю та гнучкістю, що застосовується в різних галузях (екологія, харчова промисловість, нафтохімія), часто представлений моделями як

GC-2014 та GC-2010, що дозволяють встановлювати різні колонки та детектори для широкого спектру завдань.



Газовий хроматограф Agilent Technologies (наприклад, моделі 8860, 8890) – це високотехнологічне лабораторне обладнання для розділення та аналізу складних сумішей за допомогою газу-носія, що використовується для складних завдань у різних галузях, який відрізняється надійністю, автоматизацією та можливостями дистанційного керування через ПЗ OpenLab. Він оснащений сучасними інжекторами та детекторами, а його перевага – простота використання, відповідність стандартам та інтеграція до лабораторних систем для підвищення ефективності.

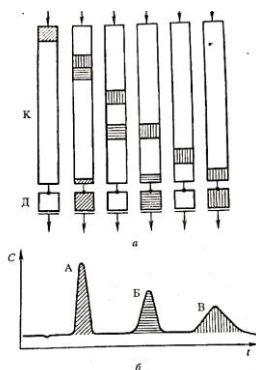
Газовий хроматограф ChroZen GC використовує технологію Ultimate Pneumatic Control (UPC) для підвищеної чутливості та відтворюваності. Призначений для якісного та кількісного аналізу летких та напівлетких сполук. Застосовується у різних галузях, включаючи харчову безпеку, екологічний моніторинг та нафтохімію.



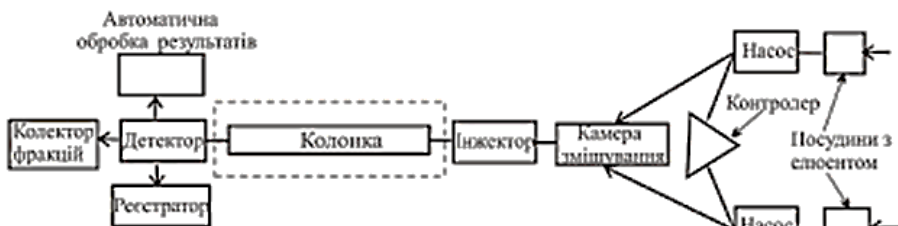
Основними частинами хроматографа є колонка, детектор, а також пристрій для введення проби. Колонка, яка містить сорбент, виконує функцію розділення досліджуваної суміші на складові компоненти, а детектор – функцію кількісної оцінки.

Детектор розташований на виході з колонки, автоматично і безперервно визначає концентрацію розділення сполук в потоці рухомої фази.

Після введення досліджуваної суміші з потоком рухомої фази в колонку зони усіх речовин розміщуються на початку хроматографічної колонки: Принципова схема роботи колонки та газового хроматографа показана на рисунках нище.



Розділення суміші з трьох компонентів (А,Б,В) за допомогою колонки К, Д-детектор, а – положення хроматографічних зон розділяємих компонентів в колонці через певний проміжок часу, б – хроматограми (с – сигнал, t – час).



Принципова схема газового хроматографа

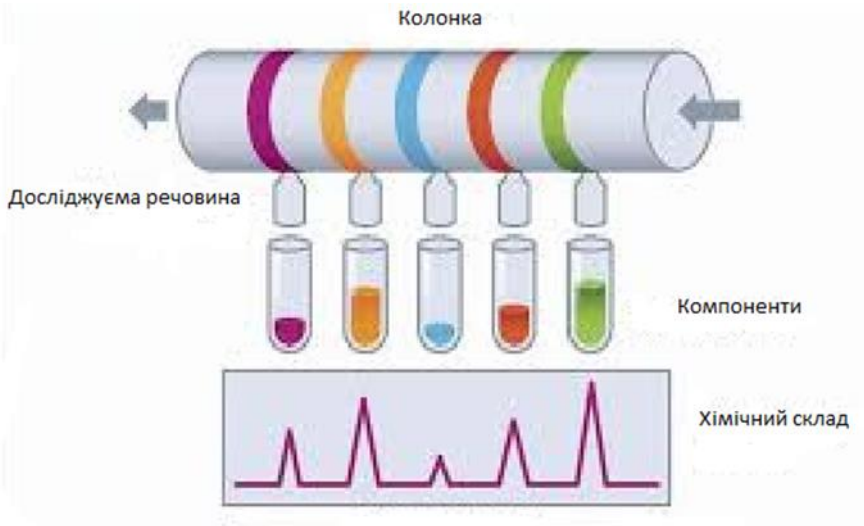


Схема розділення суміші з п'яти компонентів

Під дією потоку рухомої фази компоненти суміші починають переміщуватись по довжині колонки з різними швидкостями, величини яких зворотно пропорційні коефіцієнтам розподілу K (або константам розподілу) хроматографуємих компонентів. Речовини, що добре сорбуються і мають більш великі значення константи розподілу рухаються по колонці повільніше, ніж речовини, що сорбуються повільніше. Тому швидше всіх з колонки виходить компонент А, потім компонент Б, і останнім покидає колонку компонент В. $K_A < K_B < K_V$. Сигнал детектора, величина якого пропорційна концентрації визначеної речовини в потоці рухомої фази, автоматично безперервно записується і реєструється відповідним чином. Отримана хроматограма відображає розташування хроматографічних зон на шарі сорбента або в потоці рухомої фази у часі.

Хроматограма – це первинний результат хроматографічного розділення, використовуючи її, можна визначити основні характеристики хроматографічного процесу:

параметри утримування, розмиву і розділення сполук які досліджуються.

Ідентифікацію піків невідомих компонентів суміші, яка досліджується проводять шляхом порівняння відносних величин, що визначаються безпосередньо з хроматограми, з відповідними табличними даними для відомих сполук. При ідентифікації в хроматографії правильним є тільки негативний результат.

Розділення суміші сполук є основною ціллю аналітичної хроматографії.

Це один з основних методів кількісного аналізу органічних і неорганічних сполук. При постійних умовах дослідження величина сигналу детектора прямо пропорційна концентрації і-го компонента в рухомій фазі, а площа його піку на хроматограмі S_i кількості досліджуваної речовини. Частку і-го компонента в процентах в n -компонентній суміші розраховують по формулі:

$$P_i = \frac{a_i S_i}{\sum_1^n a_j S_j} \times 100$$

де a_i , a_j – поправочні коефіцієнти які визначаються чутливістю детектора по досліджуваним речовинам.

Межа визначення при використанні високочутливих детекторів складає 10^{-10} %, зазвичай похибка визначення 0,1-20%.

Недоліком хроматографічних методів є періодичність аналізу (покази запізнюються на час, що дорівнює тривалості розділення. Цей недолік є суттєвим в основному для промислових багатотонних процесів.

Аналітичну хроматографію використовують в наукових дослідженнях, хімічній, фармацевтичній промисловості, медицині, для контролю практично усіх об'єктів навколишнього середовища та в багатьох інших структурах економіки. Хроматографічні методи використовують також для визначення фізико-хімічних характеристик таких як: ентальпії розчинення, адсорбції, констант стійкості комплексних сполук, коефіцієнтів дифузії в газовій та рідинній фазах і т.і., а також для дослідження

кінетики гетерогенних і гомогенних реакцій. Практичне застосування має і такий вид хроматографії як препаративна, яку використовують для одержання вузьких фракцій сумішей, чистих речовин у виробництві, хімічних реактивів, а також у фармацевтичній і парфумерній галузях, ізотопів в біохімії і таке інше. Розділяють суміші масою 1-1000 грамів, діаметр колонок від 2 до 100 см.

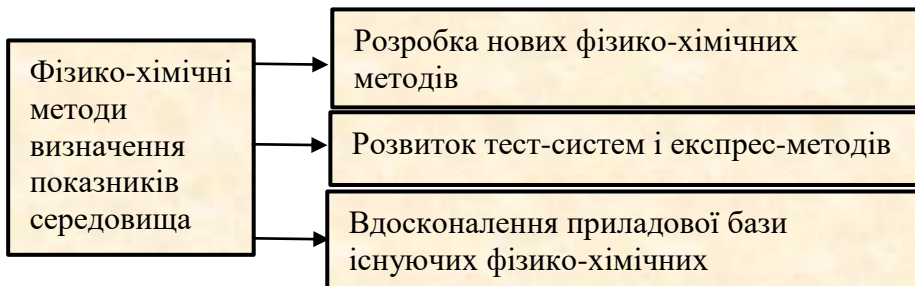
Прийнято вважати, що хроматографію відкрив в 1903 році М.С.Цвет.

Контрольні питання

1. Що є основою методу хроматографії?
2. Для вирішення яких задач використовують хроматографію?
3. Назвіть види хроматометрії в залежності від стану рухомої фази.
4. Назвіть прилади, які використовуються в хроматометрії та їх основні складові частини.
5. Яку інформацію про хроматографічне розділення досліджуваної суміші на компоненти відображає хроматограма.
6. Якими цифровими величинами характеризується хроматографія?

Перспективи розвитку фізико-хімічних методів визначення параметрів навколишнього середовища

Фізико-хімічні методи повинні динамічно розвиватись та відповідати вимогам сьогодення, а точніше бути на крок попереду цивілізаційних викликів, особливо це стосується приладової бази як стаціонарної або лабораторної так і експрес-методів. Їх розвиток можливий за такими напрямками.



Доцільно розглянути особливості експрес-тестів та їх переваги.

Експрес-тести – методи і засоби швидкого простого і відносно недорогого масового хімічного і біохімічного аналізу, який як правило проводиться поза межами лабораторії.

Перевагами експрес-тестів є те, що вони зазвичай малогабаритні, можуть поміститися в кишені, за що їх і називають «кишеньковими». Для їх проведення не потрібно готувати (відбирати) багато проб, при їх застосуванні не використовують «нетранспортабельні» розчини, громіздкі прилади та обладнання і головне, що за їх допомогою визначають речовини на місці знаходження досліджуваного об'єкта. Експрес тести використовують як для якісного так і для кількісного аналізу.

Експрес тести дозволяють виконувати хімічний аналіз в польових умовах, на промислових і сільськогосподарських підприємствах, в лікувальних закладах і побутових умовах.

Особливо часто експрес-тести використовують для експрес контролю і оперативного аналізу об'єктів навколишнього середовища.

Загальним принципом експрес-тестів є використання кольорових реакцій хромогенних реагентів, які наносяться на різні адсорбенти, папір, силікагель, пресовані волокнисті або пористі багаточарові матеріали і т.і. Умови і форма проведення аналізу забезпечують «кольоровий ефект», який ми спостерігаємо візуально в реакційній зоні, після чого порівнюємо його зі стандартним зразком або шкалою.

Для експрес-тестів можуть використовувати:

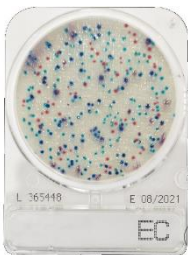
- реактивний індикаторний папір;
- індикаторні трубки;
- прозорі або покриті порошком плівки;
- так звані олівці;
- пінокубіки;
- ампульні або капельні засоби;
- спеціальні диски;
- пробірки з двухфазними аналітичними зонами і т.і.

Результати, отримані за допомогою експрес тестів співставні по чутливості і точності з традиційними інструментальними (фізико-хімічними) методами аналізу.

Найбільш часто використовують реактивний індикаторний папір з адсорбційною властивістю або ковалентно-зв'язаними кислотно-основними індикаторами.

Для об'єктів навколишнього середовища, зокрема рідин і газоподібних систем використовують як реактивний папір так і індикаторні трубки для визначення великої кількості органічних речовин, наприклад, альдегідів, амінів, гідразинів, спиртів, поверхнево-активних речовин та неорганічних іонів і сполук, а також H_2O , H_2O_2 , H_2S , SO_3 , Cl_2 .

При хімічному та бактеріологічному аналізі питної води, а також в якості очищення забрудненої води доцільно використовувати тест-системи. Приклад такої показаний нище.



Ця тест-система використовується для швидкісного бактеріологічного аналізу води. Її характеристика така: Compact Dry EC містить два хромогенних субстратних ферментів: Magenta-Gal і X-Gluc. Таким чином, коліформи показують червоне або червоно-фіолетове забарвлення їх колоній, тоді як колонії *E. coli* будуть забарвлюватися в синій колір. Якщо порахувати всі колонії: червоні, червоно-фіолетові і сині, то можна отримати загальну кількість коліформних бактерій, вирощених на поживній речовині.



MicroSnap Total – швидкий тест, який дозволяє виявити та підрахувати кількість МАФAM протягом 7-8 годин (всього за одну робочу зміну). В основу тестування покладена біолюміногенна реакція, що на сьогодні є технологією іноваційного рівня. Під час проведення тестування використовується люмінометр EnSure. Він дозволяє зафіксувати виділення світла, що відбувається у випадку, якщо в пробі присутні МАФAM і вони вступають в реакцію. Тест та середовище *MicroSnap Total* всього за 7 годин допоможуть дати кількісну оцінку МАФAM в зібраних зразках.

Тест-системи, враховуючи їх переваги, є перспективним, особливо при використанні в системі екологічного моніторингу та контролю стану об'єктів навколишнього середовища.

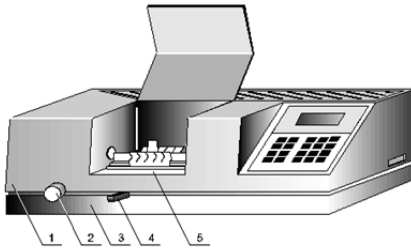
Лабораторна робота №1

Ознайомлення з будовою фотоелектроколориметра (фотометра)

Мета роботи: ознайомитися з будовою фотоелектроколориметра (на прикладі КФК-3-01) та отримати початкові навички роботи на ньому.

Теоретичні відомості

Фотоелектроколориметри – прилади для практичного вимірювання поглинання світла розчинами різних речовин. Фотоелектроколориметри (ФЕК) відносяться до абсорбційних приладів та здатні вимірювати пропускання або поглинання світла хімічними середовищами у видимій частині спектра. Загальний вигляд приладу показаний на рис.1. Сучасний вигляд лабораторних ФЕК показаний на рис. 2.



*Рис. 1 –Будова фотоелектроколориметра (фотометра):
1 – корпус; 2 – ручка повороту дифракційної решітки; 3 -
металева основа; 4 – рукоятка переміщення кювет; 5 – кюветне
відділення.*

Окрім кюветного відділення всередині приладу знаходяться: блок живлення, фотометричний блок та пристрій, мікропроцесорна система.

У фотометричний блок входять: освітлювач, монохроматор, кюветне відділення, кюветотримач, фотометричний пристрій. Конструкція механізму освітлювача забезпечує переміщення лампи в трьох взаємно перпендикулярних напрямках.

На сьогодні використовуються в лабораторіях екологічного спрямування, різних галузях промисловості, медицини, як класичні моделі, так і сучасні фотоелектроколориметри, загальний вигляд яких приведено на рис. 2.



Рис.2 – Фотоелектроколориметри КФК – 3, КФК – 3 – 01

Головними конструкційними вузлами фотоелектроколориметрів є:

1) *Джерело випромінювання:*

- лампа розжарювання застосовується в діапазоні хвиль 350-3500 нм

- воднева лампа застосовується в діапазоні 220-350 нм;

2) *Система лінз, дзеркал, діафрагм*, вони потрібні для створення паралельності потоку випромінювання;

3) *Монохроматор*, пристрій для вибіркового виділення потоку світла певної довжини хвилі «монохроматизації». Це основний елемент, який виділяє світло певної довжини хвилі (монохроматичне випромінювання) з вихідного джерела світла, розкладаючи його на спектр за допомогою призми або дифракційної решітки, що дозволяє точно вимірювати поглинання або пропускання світла на конкретних довжинах хвиль. Монохроматор вибирає та виділяє специфічну довжину хвилі, яка відповідає максимуму поглинання досліджуваної речовини. Для монохроматизації використовують скляні абсорбційні світлофільтри, які вибірково пропускають випромінювання досить вузької ділянки спектру ($\lambda = 20-40$ нм). Використання монохроматичного світла зводить до мінімуму вплив випадкового випромінювання, що підвищує чутливість та точність вимірювань.

4) *Оптика*. Для роботи у видимій і ближній ІЧ частинах спектру всі оптичні деталі і кювети скляні, для роботи в УФ частині спектра застосовують кварцеву оптику і кювети.

5) Фотоелемент (приймач випромінювання) використовується для перетворення енергії світла в електричну, як правило це металева пластина, на яку напиляють шар напівпровідника (селен, сірчисте срібло). Потік світла, що падає на фотоелемент, збуджує в ньому електричний струм (фотострум, сила якого пропорційна інтенсивності потоку світла).

6) *Прилад – індикатор* (міліамперметр для реєстрації фотоструму), шкала якого градуйована в одиницях пропускання (τ). Вимірювання пропускання τ ґрунтується на порівнянні сигналу від розчину, що досліджується з сигналом розчину світлопоглинання якого дорівнює 0 (розчином порівняння).

Порядок підготовки до роботи КФК – 3 – 01 (Бажано перед початком ознайомитися з інструкцією, яка додається до приладу щодо послідовності підготовки до роботи)

1. Підключити фотометр до мережі 220 В, 50 Гц, при чому уникати потрапляння прямих сонячних променів.

2. Увімкнути живлення та встановити тумблер «МЕРЕЖА» у положення «увімкнено».

3. Закрити кришку кюветного відділення.

4. Дочекається прогріву: фотометр автоматично прогрівається близько 5 хвилин. На екрані буде відображатися інформація про процес. Після завершення з'явиться напис «ГОТОВИЙ ДО РОБОТИ ВВЕДІТЬ РЕЖИМ».

Примітка: Щоб прискорити підготовку, після включення живлення двічі натиснути клавішу «D» з інтервалом 20-30 секунд. При цьому похибка вимірювань може бути не нормована.

5. Для вимірювання оптичної густини:

5.1. Вибрати режим вимірювання за допомогою клавіші «D» (наприклад, «A – оптична щільність»).

5.2. Почати калібрування: натисніть клавішу «#». На екрані з'явиться напис «Градуйровка». Через 3-5 секунд він зміниться на «A=0,000».

5.3. Встановити контрольний розчин: вставте кювету з контрольною рідиною в кюветне відділення, притиснувши її до упору. Закрийте кришку.

5.4. Завершити калібрування: натисніть клавішу «#». Фотометр відкалібрується за контрольною рідиною. Закрийте кришку кюветного відділення.

5.5. Встановіть зразок: витягніть кювету з контролем, вставте кювету з досліджуваним зразком і закрийте кришку.

5.6. Зробіть вимірювання: на індикаторі відобразиться значення оптичної густини досліджуваної проби.

Фотометри працюють в лабораторіях контролю якості питної води, якості очищення стічних вод, контролю за очищенням промислових стоків, на підприємствах харчової промисловості та інших галузях економіки.

По лабораторній роботі складається звіт та опрацьовуються контрольні питання.



Майбутні екологи вивчають будову КФК

Контрольні питання

1. Назвіть фізико-хімічне явище, яке є основою роботи фотометра
2. Назвіть основні складові будови фотометра
3. Для чого у фотометрі є монохроматор?
4. В яких галузях застосовують фотометри?
5. Які показники досліджуваного середовища вимірюють фотометри?

Лабораторна робота №2

Визначення заліза в поверхневих водах. Якісний аналіз

Мета роботи: навчитись якісному визначенню заліза у досліджуваній пробі з реактивом роданід амонія.

Теоретичні відомості

Залізо постійно присутнє в поверхневих водах, вміст заліза може коливатись від тисячних долей до десятків міліграм в 1 дм³, в залежності від геологічної будови і гідрологічних умов водою. Високий вміст заліза в поверхневих водах свідчить про забруднення їх промисловими стічними водами, особливо водами з металообробних підприємств.

При водопостачанні для питних та господарських потреб високий вміст заліза у воді викликає технічні труднощі, пов'язані перш за все з методами та способами знезалізнення води.

Залізо у воді може знаходитись в різних формах:

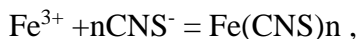
- істинно-розчиненому стані;
- у вигляді колоїдного розчину внаслідок пептизації гідроксиду заліза органічними речовинами;
- у вигляді комплексних сполук з неорганічними та органічними лігандами (ліганди – молекули та іони, що зв'язані центральним іоном в комплексній сполуці, їх називають також координованими групами або внутрісферними замісниками) в різних суспендованих твердих частинках, які знаходяться у воді в стані суспензій;
- у двовалентному і трьохвалентному стані, але при $\text{pH} > 3,5$ залізо (III) найчастіше може бути у водній фазі тільки у вигляді комплексу, а при $\text{pH} > 8$ практично не може існувати в розчині у вигляді вільних іонів, не зв'язаних в комплекс.

Треба враховувати, що у воді, яка містить кисень, залізо (II) легко переходить в залізо (III) і осаджується у вигляді гідроксиду. Залізо (II) досить стійке тільки в сильно кислому середовищі.

Таким чином точні результати можуть бути досягнені тільки при визначенні загального вмісту заліза у всіх його

формах. Роздільне визначення розчиненого і нерозчиненого заліза, а також заліза (II) та заліза (III) дає менш точні результати.

Результати визначення виражають в міліграмах заліза на 1дм³ тобто мг/дм³.



де n-число іонів роданіду, що зв'язаній в залізороданідний комплекс; n-може змінюватись від 1 до 6.

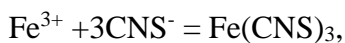
Методика визначення

Для виконання роботи використовують наступні реактиви та посуд:

- піпетки Мора ємністю 1 см³;
- фарфорові чашки ємністю 25 – 50 см³;
- концентрована азотна кислота;
- пероксид водню 5%;
- роданід амонію або калію.

Всі реактиви повинні бути х.ч.

Якісне визначення заліза проводять в такому порядку: в пробірку наливають 10 см³ досліджуваної проби, додають 1 краплю концентрованої азотної кислоти, декілька крапель 5% розчину пероксиду водня та приблизно 0,5см³ 20% розчину роданіда калія або амонія. При концентрації заліза до 0,1 мг/дм³ з'являється рожеве забарвлення, а при більшому вмісті заліза – червоне.



$\text{Fe}(\text{CNS})_3$ – розчин рожевого або червоного забарвлення.

Після проведення експерименту відмічають колір забарвлення розчину.

По лабораторній роботі складається звіт та опрацьовуються контрольні питання.

Контрольні питання

1. Назвати форми заліза, які можуть бути присутні у поверхневих водах.
2. Назвіть відомі Вам джерела забруднення поверхневих вод іонами заліза.
3. Назвіть одиниці вимірювання концентрації заліза в поверхневих водоймах.
4. Назвіть реактив, який використовують для якісного визначення заліза та напишіть реакцію в іонній формі.
5. Поясніть особливості визначення заліза (яке залізо визначаємо в цій лабораторній роботі?)
6. Назвіть чисельні значення концентрації Fe^{3+} та загального заліза у питній воді.

Лабораторна робота №3

Кількісне визначення заліза у водних розчинах на приладі КФК-3-01. Побудова градуувального графіка

Мета роботи: навчитись будувати графічну залежність між оптичною густиною і концентрацією розчину (градуувальний графік) та визначати концентрацію досліджуваного розчину по оптичній густині.

Теоретичні відомості

Побудову градууваного графіка проводять в такій послідовності:

- готують ряд розчинів даної речовини з відомими концентраціями, що охоплюють область можливих змін концентрацій цієї речовини в досліджуваному розчині. Дані заносять в таблицю;
- вимірюють значення оптичної густини у всіх розчинах

Концентрація, мг/л	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Оптична густина	D1	D2	D3	D4	D5	D6

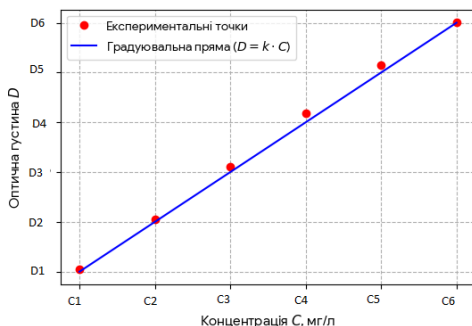
- будують градувальний графік, відкладаючи по горизонтальній осі відомі концентрації, а по вертикальній - відповідні їм значення оптичної густини;
- залежність концентрації від оптичної густини повинна бути у вигляді прямої лінії. В разі невідповідності якогось значення бажано повторити це визначення, або будувати графік без цього показника.

Методика визначення

Для приготування стандартного розчину, що містить Fe^{3+} - іони, та побудови градувального графіка наважку 0,864г хімічно чистого кристалічного препарату залізоамонійного галуни $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ вносять у мірну колбу на 1000 cm^3 , додають 5 cm^3 сульфатної кислоти ($d=1,84\text{г}/\text{cm}^3$), розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 dm^3 . В 1 cm^3 отриманого розчину міститься 0,1мг Fe^{3+} - іонів.

Для побудови градувального графіка у мірні колби на 50 cm^3 піпеткою вносять послідовно 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 cm^3 стандартного розчину солі заліза, у кожену колбу додають по 1 cm^3 розведеної (1:1) нітратної кислоти і по 5,0 cm^3 розчину калій чи амоній тіоціанату ($C=20\%$). Дистильованою водою доводять об'єм до риски, перемішують і зразу ж колориметрують у кюветах з товщиною 10мм та

світлофільтром $\lambda=500\text{nm}$ (синій світлофільтр), визначають оптичну густину і за її значеннями будують градувальний графік, відкладаючи на осі абсцис значення концентрації Fe^{3+} , а на осі ординат – величину D .



По лабораторній роботі складається звіт та опрацьовуються контрольні питання.

Контрольні питання

1. Вкажіть джерела забруднення природних вод іонними формами заліза.
2. Поясніть на чому ґрунтується кількісне визначення іонів заліза
3. Дайте визначення поняттю оптична густина.
4. Поясніть яка залежність є в основі побудови градувального графіка.
5. Поясніть як потрібно використовувати графічну залежність між концентрацією і оптичною густиною.

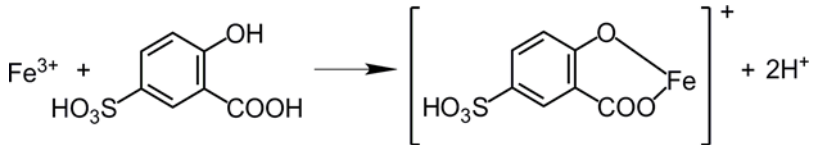
Лабораторна робота №4

Визначення заліза Fe^{3+} в природних та стічних водах з сульфосаліциловою кислотою

Мета роботи: одержати навички визначення на приладі КФК-3-01 оптичної густини досліджуваної проби.

Теоретичні відомості

Фотоколориметричне визначення заліза із застосуванням сульфосаліцилової кислоти полягає в тому, що сульфосаліцилова кислота (або натрій сульфосаліцилат) у слабкокислому середовищі утворює комплексну сполуку тільки з солями заліза (III) пурпурного кольору. Комплексна сполука визначається при $\lambda_{\text{опт}} = 510\text{--}520$ нм (світлофільтр зелений).



У слабколужному середовищі сульфосаліцилова кислота (або натрій сульфосаліцилат) утворює комплексну сполуку з солями заліза(III) і заліза(II) (жовте забарвлення). $\lambda_{\text{опт}} = 400\text{--}430$ нм (світлофільтр синій)

В лабораторній роботі приводиться послідовність визначення Fe^{3+} , але у досліджуваній пробі в момент її відбору

може бути присутнім і Fe^{2+} , тоді роздільне визначення заліза (II) та заліза (III) у воді повинно виконуватись безпосередньо біля джерела відбору проби, так як залізо (II) на повітрі швидко окислюється і випадає в осад. Якщо немає можливості виконати визначення на місці відбору проб, то тоді їх консервують, для чого проби підкислюють розчином соляної кислоти (1:1) з розрахунку 10 см^3 розчину соляної кислоти на 250 см^3 відібраної проби.

Обладнання та реактиви

Фотоелектроколориметр КФК-3-01; кювети з товщиною поглинаючого шару 1 або 5 см^3 ; аналітичні ваги; мірні колби ємністю $50,0 \text{ см}^3$ – 6 шт.; мірна колба ємністю 1 дм^3 ; градуйовані піпетки місткістю 1, 5 і 10 см^3 – по 1 шт; піпетка Мора місткістю $25,00 \text{ см}^3$; стандартний розчин залізо-амонійних галунів з $\text{T}(\text{Fe}^{3+}) = 0,1000 \text{ мг/см}^3$; розчин сульфосаліцилової кислоти з масовою часткою 10,0 %; розчин сульфатної кислоти з молярною концентрацією $0,5 \text{ моль/дм}^3$.

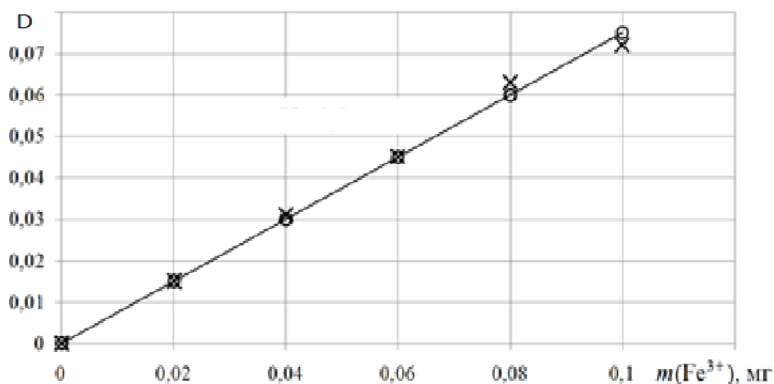
Методика визначення

Для побудови градуйовального графіка у мірні колби ємністю $50,00 \text{ см}^3$ поміщають послідовно 0,00 (розчин порівняння – дистильована вода); 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 і $1,00 \text{ см}^3$ стандартного розчину залізо-амонійних галунів, додають по 3,0

см³ розчину сульфосаліцилової кислоти і 1,0 см³ розчину сульфатної кислоти, доводять до мітки дистильованою водою і перемішують. Вимірюють оптичну густину забарвлених у пурпурний колір розчинів при $\lambda = 510\text{--}520$ нм (світлофільтр зелений). У розчин порівняння (дистильована вода) не додають Fe³⁺-іонів. Результати вимірювань оптичної густини заносять у таблицю. За даними таблиці будують градуювальний графік на міліметровому папері (або на звичайному в клітинку).

Дані фотометричного визначення оптичної густини
для побудови градуювального графіка при
фотометричному визначенні Fe³⁺-іонів із застосуванням
сульфосаліцилової кислоти

№ мірної колби	1	2	3	4	5	6
$V(\text{Fe}^{3+}\text{розч.}), \text{см}^3$	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
Маса Fe ³⁺ -йонів у розчині, мг	–	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
Оптична густина, $D_{\text{експ.}}$						
Оптична густина, $D_{\text{теор.}}$						



Градувальний графік фотометричного визначення Fe^{3+} -іонів із застосуванням сульфосаліцилової кислоти (світлофільтр зелений, товщина поглинаючого шару кювети 1 см^3)

× – значення досліджуваного розчину; ○ – значення по стандартним розчинам

Контрольні питання

1. На чому ґрунтується використання градуйованого графіка для визначення концентрації?
2. В яких координатах будується градувальний графік?
3. Для чого використовують розчин порівняння?
4. З яких речовин готуються розчини для побудови градувального графіку?
5. Яка форма заліза визначається з сульфосаліциловою кислотою

Лабораторна робота № 5
Фотометричне визначення
нітратів з саліциловою кислотою в поверхневих водах.
Побудова градуувального графіку

Мета роботи: отримати навички визначення нітратів фотометричним методом за спрощеною методикою.

Короткі теоретичні відомості

Нітрати – це солі азотної кислоти, розчинні у воді, які потрапляють у навколишнє середовище як природним шляхом (розклад органіки, грозові розряди), так і через людську діяльність. Основні джерела – це азотні добрива (KNO_3 , $NaNO_3$, NH_4NO_3) у ґрунті, стічні води, промислові відходи та розкладання органічних відходів тваринництва.

Варто зазначити, що більшість людей не мають проблем з нітратами, адже в допустимих нормах нітрати абсолютно не шкідливі. Проте, якщо їх споживати з їжею або водою надто часто, вони починають концентруватися в організмі у великій кількості й перетворюються на нітрити, які вже дійсно можуть нанести шкоду організму.

Щоб запобігти отруєнню нітратами, їх вміст в харчових продуктах та воді контролюють, оскільки їх надлишок (понад норму 200–500 мг/кг) призводить до кисневого голодування

тканин та отруєння. Вимірювання вмісту нітратів може бути проведене кількома лабораторними методами, найпоширенішими з яких є:

- метод іонної хроматографії;
- метод спектрофотометрії;
- метод кадмієвого відновлення;
- ензиматичний метод;
- потенціометричний метод (з використанням іоноселективних електродів).

Спектрофотометричний метод визначення нітратів (NO_3^-) ґрунтується на вимірюванні оптичної густини забарвлених розчинів (комплексів), що утворюються при взаємодії нітратів з реактивами, або на вимірюванні поглинання ультрафіолетового (УФ) світла (при <250 нм). Метод забезпечує високу точність та чутливість (межа виявлення в продуктах $\sim 1,6$ мг/кг).

Спектрофотометричний метод базується на взаємодії нітрат-іонів і саліцилат іонів у сірчанокиислому середовищі з утворенням суміші 3-нітросаліцилової кислоти та 5-нітросаліцилової кислоти. Солі цих кислот в лужному середовищі мають жовте забарвлення. Світлопоглинання вимірюють при 410 нм при цьому використовують кювету з товщиною шару 3 см.

Згідно діючої методики, яка встановлює алгоритм кількісного визначення вмісту нітрат-іонів у поверхневих водах, діапазон визначення вмісту нітрат-іонів 0,5-110 мг/дм³.

Природні води та стічні містять багато інших розчинних іонів, зокрема, і таких, що перешкоджають точному визначенню.

Перешкоджаючі впливи та їх усунення

В таблиці наведені фактори перешкоджаючого впливу та методи їх усунення

№ п/п	Фактори впливу	Усунення
1	2	3
	Завислі речовини і забарвлення	а) до 100см ³ проби додати 0,5г активованого вугілля, перемішати, відфільтрувати через густий фільтр “синя стрічка”. Фільтр змити дистильованою водою. б) до 100см ³ проби додати суспензії гідроксиду алюмінію, перемішати, дати відстоятись і профільтрувати через фільтр “біла стрічка”. Перші 5-10см ³ фільтрату відкидають.
	Хлориди, концентрація перевищує 200 мг/дм ³	Розведення проби
	Залізо, концентрація перевищує 5мг/дм ³	а) до 100 см ³ проби додати суспензії гідроксиду алюмінію, перемішати, дати відстоятись і профільтрувати через фільтр “біла стрічка”. Перші 5-10 см ³ фільтрату відкидають; б) осадити розведеним розчином аміаку (1:10) до лужної реакції і прокип'ятити до зникнення аміачного запаху. Гідроксид заліза, що виділився, відфільтрувати осад на фільтрі, промити дистильованою водою і довести до початкового об'єму.

Нітрати, концентрація перевищує 2мг/дм ³	До 20 см ³ проби додати 0,05г сірчаноокислого амонію і випарити насухо на водяній бані.
--	--

Відбір та попередня обробка проб

1. Проби відбирають у відповідності з метою аналізу та згідно діючим НТД.

2. Об'єм проби має бути не менше 100 см³.

3. Аналіз виконують в день відбору проби. Якщо визначення вмісту нітрат-іонів у день відбору не виконують, то пробу консервують додаванням концентрованої сірчаної кислоти (на 1д м³ води додають 1 см³ сірчаної кислоти концентрованої). Консервовану пробу можна зберігати не більше 48 годин.

Засоби вимірювання, реактиви та матеріали:

- фотоелектроколориметр або спектрофотометр, здатний вимірювати світлопоглинання при довжині хвилі 410нм;

- кювети кварцеві з товщиною шару 2см;

- сушильна шафа, електрична, загально-лабораторного призначення;

- баня водяна;

- чашки для випарювання порцелянові;

- колби мірні, скляні, ємністю 50,100,1000 см³;

- піпетки ємкістю 1,2,5,10 см³;
- фільтри знезолені;
- стандартний зразок з атестованим вмістом нітрат-іонів (наприклад 1 мг/дм³);
- калій азотнокислий;
- галун алюмоамонійний;
- вугілля активоване;
- аміак водний;
- амоній сірчанокислий;
- спирт етиловий;
- саліцилова кислота;
- сірчана кислота;
- натрію гідроксид;
- калій-натрій виннокислий 4-водяний(сегнетова сіль);
- вода дистильована.

Всі реактиви мають бути х.ч. або ч.д.а. без домішок нітрат-іонів.

Підготовка до виконання вимірювань

Спектрофотометр або фотоелектроколориметр, готують до роботи відповідним чином (як вказано у методиці визначення).

Приготування розчинів реактивів

Для виконання вимірювань за даною методикою готують такі розчини:

-основний розчин калію азотнокислого (KNO_3): 0,1631г калію азотнокислого, попередньо висушеного при $105\text{ }^\circ\text{C}$ до постійної ваги, переносять у мірну 1 дм^3 колбу, розчиняють у малому об'ємі дистильованої води, потім доводять до мітки дистильованою водою, або ж використовують стандартний зразок, 1 см^3 розчину містить 0,1мг нітрат-іонів;

-робочий розчин калію азотнокислого: 10 см^3 основного розчину переносять у 100 см^3 мірну колбу і доводять до мітки дистильованою водою, 1 см^3 розчину містить 0,01мг нітрат-іонів;

-розчин гідроксиду натрію та сегнетової солі: 400 г гідроксиду натрію і 60 г сегнетової солі розчиняють у малому об'ємі дистильованої води, після охолодження до кімнатної температури об'єм доводять до 1 дм^3 ;

-розчин саліцилової кислоти: 1г саліцилової кислоти розчиняють у 100 см^3 етилового спирту;

-суспензія гідроксиду алюмінію: 125г алюмоамонійного або алюмокалієвого галуна розчиняють у 1 дистильованої води, розчин нагрівають до $60\text{ }^\circ\text{C}$ і повільно додають 55 см^3 концентрованого розчину аміаку, перемішують. Відстоюють 1 годину, осад відокремлюють і промивають великим об'ємом дистильованої води до повного видалення вільного аміаку.

Методика визначення

Побудова градувального графіка

1. Готують серію розчинів з вмістом 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 мг нітрат-іонів у аліквоті з робочого розчину нітрат-іонів. Об'єм робочого розчину від 0,5 до 10 см³.

2. Додають 2 см³ саліцилової кислоти і випаровують у порцеляновій чашці на водяній бані насухо. Після охолодження сухий залишок перемішують з 2 см³ сірчаної кислоти і залишають на 10 хвилин. Потім вміст чашки розводять 10-15 см³ дистильованої води, приливають 15 см³ розчину гідроксиду натрію і сегнетової солі, кількісно переносять у 50 см³ мірну колбу. Стінки чашки обмивають дистильованою водою, додають цю рідину у колбу, яку охолоджують у воді до кімнатної температури. Дистильованою водою доводять об'єм до мітки.

Отриманий кольоровий розчин відразу фотометрують при 410 нм у кюветах з товщиною шару 2 см³, порівнюючи з пробою дистильованої води. Окремо вимірюють поглинання розчину, що не містить досліджуваних іонів, і потім віднімають його від значення поглинання проби.

Градувальний графік будують у координатах: оптична густина - концентрація нітрат-іонів у пробі, мг. Роблять висновок.

Обчислення результатів

Вміст нітрат-іонів C , мг/дм³, розраховують за формулою:

$$C = \frac{C_{sp} \cdot 1000}{V},$$

де C - концентрація нітрат-іонів, знайдена за градувальним графіком, мг;

V - об'єм досліджуваної проби, см³.

Контрольні питання

1. Дайте хімічну характеристику нітрат-іонам.
2. Джерела потрапляння нітрат-іонів у поверхневі водойми.
3. Якими методами можна визначати нітрат-іони у водних розчинах?
4. Який реактив застосовується у проведеній вами роботі і як він взаємодіє з нітрат-іонами?
5. Який вплив нітрат-іонів чинять на людський організм?
6. Вкажіть особливості роботи спектрофотометра або фотоелектроколориметра при визначенні нітрат-іонів.

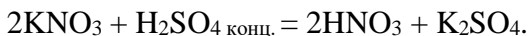
Лабораторна робота № 6
Визначення концентрації нітратів у фільтраті
приготовленого з проби ґрунту

Мета роботи: одержати навички визначення концентрації нітратів на приладі КФК-3-01.

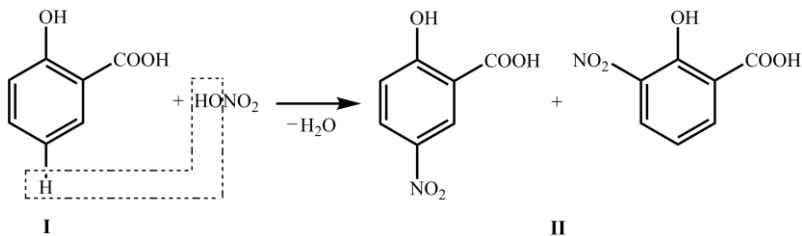
Теоретичні відомості

Нітрати у ґрунтах можуть бути природнього походження, але як правило, їх концентрації не є великими та антропогенного внаслідок внесення азотних добрив при вирощуванні сільськогосподарської продукції. Вміст нітратів у надлишкових кількостях у ґрунті погіршує біологічну якість рослинної продукції, створює потенційну небезпеку для здоров'я людини і тварин. Гранично допустима концентрація нітратів у ґрунті становить 130 мг/кг.

В основі фотометричного визначення нітратів з застосуванням саліцилової кислоти є реакція саліцилової кислоти з концентрованою нітратною кислотою, яка утворюється при взаємодії нітратів з концентрованою сульфатною кислотою:



При взаємодії саліцилової кислоти (I) з концентрованою нітратною кислотою утворюється суміш 3-нітросаліцилової і 5-нітросаліцилової кислот (II).



Нітросполуки (II) у лужному середовищі утворюють солі, які надають кінцевому розчину жовтого забарвлення, визначення якого проводять на КФК-3-01 шляхом вимірювання оптичної густини при довжині хвилі 400–410 нм у кюветі 20 мм. Без розведення можна визначати нітрати в концентраціях від 0,1 до 20 мг/дм³.

Визначенню нітратів з застосуванням саліцилової кислоти можуть заважати солі амонію і хлоридів. Для запобігання негативного впливу солей амонію перед випарюванням витяжки в порцелянову чашку додають 2–3 краплі 10% розчину калій сульфату. Висока чутливість методу допускає усунення заважаючого впливу хлорид-іонів простим розведенням проби.

Обладнання та реактиви:

- фотоелектроколориметр КФК-3-01 і кювети з довжиною 20мм.;
- сушильна шафа;
- ваги аналітичні;
- сита з діаметром отворів 0,25 мм;

- порцелянові чашки – 7 шт.
- стакани хімічні на 50 см³ – 7 шт.; на 100 см³ – 1 шт;
- мірні колби на 25,00 см³ – 7 шт.; на 100см³ – 1 шт.; на 1000,0 см³ – 1 шт.;
- аліквотна піпетка на 5,00 см³ та градуйовані піпетки на 1 см³ (2 шт.) та 5 см³.;
- скляні палички – 7 шт.;
- бюкси для зважування;
- сульфатна кислота, конц.;
- саліцилова кислота, кристалічна;
- 1M розчин натрій гідроксиду;
- калій нітрат, кристалічний;
- фільтр знезолений «синя стрічка»;
- лійка.

***Приготування стандартного розчину нітрат-іонів з
концентрацією 0,1 мг/см³***

Наважку масою 0,1631 г калій нітрату, попередньо висушеного при 105 °С, поміщають в стакан місткістю 100 см³, розчиняють в 50 см³ дистильованої води, переносять в мірну колбу місткістю 1000,0 см³ і доводять до мітки дистильованою водою. 1 см³ стандартного розчину містить 0,1 мг нітрат-іонів. Термін зберігання 3 місяці.

Приготування робочого стандартного розчину нітрат-іонів з концентрацією 0,01 мг/см³

10,00 см³ запасного стандартного розчину нітрат-іонів переносять в мірну колбу місткістю 100,0 см³ і доводять до мітки дистильованою водою. 1 см³ розчину містить 0,01 мг нітрат-іонів. Бажано розчин готувати в день проведення визначення.

Побудова градуувального графіка

У шість порцелянових чашок вносять розраховані об'єми робочого стандартного розчину калій нітрату з концентрацією 0,01 мг/см³, зазначені в таблиці. У першу чашку замість стандартного розчину вносять 5,00 см³ дистильованої води.

Дані для побудови градуувального графіка при фотометричному визначенні нітрат-іонів із застосуванням саліцилової кислоти

№ розчину	Об'єм аліквоти, см ³ , станд. р-ну	Маса нітрат-іонів, мг	Оптична густина $D_{\text{експ.}}$
1	0	0	
2	1,00	0,01	
3	2,00	0,02	
4	3,00	0,03	
5	4,00	0,04	
6	5,00	0,05	

Чашки з одержаними розчинами ставлять у сушильну шафу до повного випаровування рідини. Після охолодження в кожну чашку вносять по 20 мг саліцилової кислоти і $0,1 \text{ см}^3$ концентрованої сульфатної кислоти. Скляною паличкою ретельно розмішують одержану суміш у кожній чашці до повного розчинення саліцилової кислоти, розподіляючи суміш по внутрішній поверхні чашки. Залишають суміш на 10 хв.

Потім вміст чашки розводять 10 см^3 дистильованої води, доливають приблизно 4 см^3 1 M розчину натрій гідроксиду. Одержаний розчин переносять у мірну колбу місткістю $25,00 \text{ см}^3$, змиваючи стінки чашки дистильованою водою. Колбу охолоджують у холодній воді до кімнатної температури, доводять дистильованою водою до мітки, ретельно перемішують і отриманий забарвлений розчин відразу ж фотометрують при довжині хвилі 410 нм в кюветах із товщиною поглинаючого шару 20 мм. Вимірювання оптичної густини стандартних розчинів проводять в порядку зростання їх концентрації. З метою виключення випадкових результатів кожний розчин фотометрують 3 рази і усереднюють значення оптичної густини.

При побудові градуовального графіка по осі абсцис відкладають масу нітрат-іонів, мг, а по осі ординат – значення оптичної густини.

Одночасно з обробкою стандартних розчинів для побудови градуовального графіка проводять визначення з

дистильованою водою (№ розчину 1), який використовують як розчин порівняння.

Приготування фільтрату з проби ґрунту

Нітрат-іони внаслідок їх розчинності в воді вилучають з проби водною витяжкою. 10 г повітряно-сухого ґрунту зважують на вагах, поміщують в стакан на 1000 см³ і додають 50,0 см³ дистильованої води. Ретельно перемішують і залишають відстоюватися протягом 60 хв. Після цього одержану суспензію відфільтровують з використанням фільтру «синя стрічка». Перші порції (5–10 см³) фільтрату відкидають, каламутний розчин кілька разів перефільтровують через той же фільтр. Якщо визначення нітрат-іонів не може бути проведено відразу ж після приготування витяжки, в неї додають 1 краплю (на 50 см³ витяжки) толуолу або хлороформу. У консервованому вигляді витяжка може зберігатися не більше 2 днів.

Визначення нітратів у фільтраті

За допомогою аліквотної піпетки вносять 1,00 см³ фільтрату у порцелянову чашку. Чашку з одержаним розчином ставлять у сушильну шафу до повного випаровування рідини, температура в сушильній шафі повинна бути не нище 105⁰С. Масу чашки з висушеним фільтратом контролюють шляхом охолодження в ексикаторі і послідуячого зважування до

постійної ваги.

Сухий залишок піддають такій самій обробці, як при приготуванні серії стандартних розчинів. Отриманий забарвлений розчин *відразу ж* фотометрують при довжині хвилі 410 нм в кюветах з товщиною поглинаючого шару 20 мм. За градууювальник графіком визначають масу нітрат-іонів, мг, у 1 см³ витяжки.

Вміст нітрат-іонів, мг, в 50 см³ витяжки, тобто в 1 г досліджуваного ґрунту, розраховуємо за формулою:

$$m(\text{NO}_3^-), \text{ мг, в 1 г ґрунту} = m(\text{NO}_3^-) \text{ в 1 см}^3 \text{ витяжки} \cdot 50.$$

Для перерахунку вмісту нітрат-йонів, мг, в 1 кг ґрунту потрібно скористатися формулою:

$$m(\text{NO}_3^-), \text{ мг, в 1 кг ґрунту} = m(\text{NO}_3^-), \text{ мг, в 1 г ґрунту} \cdot 1000.$$

Залежно від очікуваного вмісту нітрат-іонів обсяг підготовленої водної витяжки, що відбирається в порцелянову чашку, збільшують до 5,00–10,00 см³ або збільшують наважку ґрунту до 5 г.

Контрольні питання

1. Назвіть джерела надходження нітратів у ґрунт.
2. У чому полягає користь і шкода від дії нітратів?
3. Охарактеризуйте етапи проведення аналізу при визначенні вмісту нітратів у ґрунті із застосуванням

саліцилової кислоти.

4. Пояснити у вигляді хімічної реакції визначення нітрат-іонів із застосуванням саліцилової кислоти.

5. Які особливості визначення нітрат-іонів із застосуванням саліцилової кислоти на КФК-3-01?

Лабораторна робота № 9

Фотометричне визначення розчинених сульфідів у вигляді колоїдного сульфідів свинцю

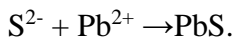
Мета роботи: одержати навички у визначенні оптичної густини досліджуваного розчину, що містить сульфід-іони на КФК-3-01.

Теоретичні відомості

Сульфідів у природній воді зустрічаються переважно у формі розчиненого сірководню (H_2S), гідросульфід-іонів (HS^-) та сульфід-іонів (S^{2-}), що є результатом анаеробного розкладання органіки, життєдіяльності бактерій або геохімічних процесів. Вони надають воді неприємного запаху, є токсичними, викликають корозію металів, але за відповідних умов можуть використовуватися у бальнеологічному лікуванні.

Розчинні сульфідів у воді зазнають сильного гідролізу, через що розчини мають лужну реакцію. Розчини сульфідів лужних металів безбарвні, але при взаємодії з важкими металами

утворюють забарвлені осади (чорний, жовтий, білий тощо). Так, наприклад, розчинені сульфіді і сірководень з іонами свинцю утворюють колоїдний сульфід свинцю, який має коричневий колір:



Забарвлення колоїду використовують для фотометричного визначення сульфідів і сірководню з концентрацією в межах 0,01-0,12 мг $\text{H}_2\text{S}/\text{дм}^3$ води. Визначенню заважають кольоровість та каламутність води. Слабкі забарвлення і каламутність можна врахувати, якщо відняти від оптичної густини проби після одержання PbS оптичну густину проби, яку обробляють за методикою аналізу, але замість ацетату свинцю додають до проби такий же об'єм лужного розчину солі винної кислоти (2,5 г сегнетової солі і 5 г NaOH розчиняють у невеликій кількості дистильованої води і доводять водою до 100 см^3).

Методика визначення

У посуд, ємність якого відома, приливають 10 мл консервованого розчину – розчиняють 4 г NaOH і 4 г сегнетової солі у 200 см^3 дистильованої води і змішують з 800 см^3 гліцерину на кожні 100 см^3 проби. Потім наповнюють по вінця пробою, закривають корком так, щоб не залишилося пухирців повітря, і перемішують. Визначення сульфідів проводять у день відбору

проби. До 100 см³ консервованої проби додають 5 мл лужного розчину солі свинцю (розчиняють у дистильованій воді 1 г ацетату свинцю, 25 г сегнетової солі, 5 г NaOH і доводять водою до 100 см³). Суміш перемішують і одразу ж вимірюють оптичну густину проби, від якої віднімають поправку на розчин порівняння з дистильованою водою, і за градувальним графіком знаходять вміст сірководню.

Для побудови градувального графіка у кілька колб на 100 см³ відмірюють 0; 1; 2; 5; 10; 15 і 20 см³ стандартного розчину Na₂S з концентрацією, яка відповідає 0,01 мг H₂S/ см³, приливають по 10 см³ консервувального розчину і доводять дистильованою водою до 100 см³. Одержані розчини відповідають концентраціям 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 і 2,0 мг H₂S/ см³. Після перемішування розчинів визначають їх оптичну густину і будують градувальний графік.

Концентрацію сульфід-іонів і сірководню у мг H₂S/дм³ (С_x) обчислюють за формулою:

$$C_x = \frac{C \cdot V}{V - V_1}$$

де С – концентрація сірководню, знайдена за градувальним графіком, мг/л;

V – ємність склянки для проби, см³;

V₁ – об'єм прилитого консервованого розчину, см³.

Після виконання роботи складають звіт, роблять висновки і відповідають на контрольні питання.

Контрольні питання

1. Приведіть хімічну характеристику сульфід-іонам, гідросульфід-іонам.
2. Вкажіть середовище в якому визначають сульфід-іони.
3. Охарактеризуйте особливості фотометричного визначення сульфід-іонів у розчинах
4. Які речовини потрібно взяти для побудови градууювального графіка?
5. Приведіть екологічну характеристику сульфід-іонам у довкіллі (водоймах, ґрунтах).

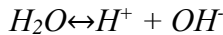
Лабораторна робота №10

Визначення концентрації іонів водню, рН, рОН

Мета роботи: ознайомитися з теоретичним матеріалом та послідовністю визначення рН заданої проби води методом колориметрії та набути практичних навичок у визначенні рН (робота може бути виконана протягом двох занять).

Короткі теоретичні відомості

Вода є слабким електролітом, але незначна частина її молекул дисоціює на водневі та гідроксильні іони:



У хімічно чистій воді концентрації цих іонів рівні і при 25⁰С становлять 1·10⁻⁷ моль/л. Їх добуток дорівнює 1·10⁻¹⁴ і має назву іонний добуток води. Ця величина є сталою в присутності інших електролітів, які внаслідок дисоціації також утворюють водневі і гідроксильні іони. Для характеристики середовища достатньо визначити концентрацію одного з них. Практично визначають концентрацію водневих іонів, яку виражають величиною рН:

$$pH = -\lg[H^+]; [H^+] = 10^{-pH} \text{ моль/л}$$

Концентрацію гідроксильних іонів виражають через показник ступеня, взятий з від'ємним знаком:

$$pOH = -\lg[OH^-]; [OH^-] = 10^{-pOH} \text{ моль/л}$$

Так як іонний добуток води $K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$,
то $pH + pOH = 14$ (при $25^{\circ}C$)

Величина рН є важливим показником кислотності або лужності розчинів, природної води, стічних вод.

У більшості природних вод концентрація водневих іонів зумовлена в основному відношенням концентрацій вільного діоксиду вуглецю та іонів гідрокарбонату. В цих випадках рН коливається в межах від 4,5 до 8,3. На величину рН природних вод впливає великий вміст гумусових речовин, основних карбонатів та гідроксидів металів, які утворюються внаслідок поглинання CO_2 при фотосинтезі, а також наявність у воді солей, що гідролізуються. Крім того у забруднених поверхневих водах можуть міститися сильні кислоти або основи, які впливають на кислотність води.

Величину рН визначають колориметричним методом або електрометричним - за допомогою рН-метрів із скляним електродом. Більш точним є електрометричний метод.

Визначення рН води необхідно проводити відразу після відбору проби, тому що внаслідок проходження в ній хімічних та біохімічних процесів концентрація водневих іонів може значно змінюватися. Таке визначення можна провести за допомогою індикаторних папірців. Якщо визначити рН на місці відбору неможливо, то пробу транспортують в лабораторію в спеціальній

склянці, яка здатна забезпечити відсутність контакту води з повітрям, і одразу ж проводять визначення рН.

Результати визначення виражають в рН і тільки в виключних випадках – в міліграм-еквівалентах водневих або гідроксильних іонів в 1 дм³.

рН розчинів можна визначати також колориметричним аналізом за допомогою буферних розчинів.

Визначення за допомогою буферних розчинів

Реактиви: набір індикаторів, характеристика яких приведена в таблиці:

Назва індикатора	Інтервал рН	Перехід забарвлення	Приготування розчину індикатора
Метилловий червоний	4,4 – 6,2	Червоне-жовте	0,2 мг метилового червоного розчиняють в 100 см ³ 60% спирту
Бром крезоловий червоний	5,2 – 6,8	Жовте-червоне	0,1 г бром-крезолового червоного розчиняють в 100 см ³ 20 % спирту.
Феноловий червоний	6,0-7,6	Жовто-синє	0,1 г фенолового червоного розчиняють в 100 см ³ 20% спирту

Для одержання необхідного забарвлення всі розчини індикаторів обробляються 1N розчином лугу або кислоти.

Приготування буферних розчинів:

Фосфат калію однозаміщенний (KH_2PO_4). Для його приготування розчиняють 9,078 г KH_2PO_4 (ч.д.а.), висушеного при 110-130 °С в свіжопрокип'яченій охолодженій дистильованій воді і при 20 °С доводять об'єм розчину до 1 дм³.

Фосфат натрію однозаміщенний (Na_2HPO_4). Для його приготування розчиняють 0,472 г Na_2HPO_4 (ч.д.а.) висушеного при 110-130 °С, в свіжопрокип'яченій охолодженій дистильованій воді і при 20 °С доводять об'єм розчину до 1 дм³.

Методика визначення

На основі результатів орієнтованого визначення значення рН вибирають індикатор, в інтервалі якого знаходиться рН проби. Дві чисті сухі бюретки наповнюють буферними розчинами. Готують 4-6 однакових пробірок. В одну з них вносять 10 см³ проби, а в інші по 10 см³ буферних розчинів, приготовлених змішуванням основних розчинів фосфатів як приведено в таблиці з таким розрахунком, щоб величина рН, по можливості наближалася до орієнтовно визначених значень. Буферні розчини слід готувати щоденно. До всіх пробірок додають по 0,05 см³ індикатора. Після перемішування забарвлення проби візуально порівнюють на білому фоні з кольором буферних розчинів з відомими значеннями рН.

Склад буферних розчинів

Об'єм розчину KH_2PO_4 , см^3	Об'єм розчину Na_2HPO_4 , см^3	pH буферного розчину	Об'єм розчину KH_2PO_4 , см^3	Об'єм розчину Na_2HPO_4 , см^3	pH буферного розчину
9,75	0,25	5,29	5,0	5,0	6,81
9,5	0,5	5,59	4,0	6,0	6,98
9,0	1,0	5,91	3,0	7,0	7,17
8,0	2,0	6,24	2,0	8,0	7,38
7,0	3,0	6,47	1,0	9,0	7,73
6,0	4,0	6,64	0,5	9,5	8,04

Значення рН, яке відповідає проміжним відтинкам, встановлюють приблизно. Якщо є заважаючий вплив у вигляді забарвлення або каламутності досліджуваної проби, то він компенсується наступним чином: за пробірками з буферними розчинами розташовують пробірку з пробою, але без індикатора, за цією пробіркою розташовують пробірку з дистильованою водою, потім всі ці пробірки розглядають в прохідному світлі.

Оптимальна температура визначення 18-20°C. При температурі проби нижче 10 °C визначення недостатньо точне. Результати визначення округлюють до десятих долей значення рН. Результати визначень записують в таблицю:

Визначення рН	Візуальна характеристика проби	Особливості визначення	Результати рН, OH^- , H^+
Колориметричне (орієнтоване)			
Колометричне (за допомогою буферних розчинів)			

Результати аналізують, вказують на особливості проведеного визначення та роблять висновки, складають звіт.

Лабораторна робота №11

Електрометричне визначення рН

Мета роботи: вивчити будову та ознайомитися з роботою рН-метра (на прикладі іономіра I-160 Мі) та навчитись за допомогою нього визначати рН досліджуваних проб.

Короткі теоретичні відомості

Електрометричне визначення рН зі скляним електродом ґрунтується на тому, що зміна значення рН на одиницю в певній області рН визиває зміну потенціалу електроду на 58,1 мВ при 20 °С. Границі лінійної залежності потенціалу електрода від рН зумовлюються властивостями скляного електроду.

Результат визначення рН залежить від температури проби, вплив якої можна регулювати спеціальним компенсатором у приладі. Якщо такого компенсатору немає, то пробу підігривають або охолоджують до 20 °С. Якщо це неможливо і проби значно відрізняються від 20 °С, то це відзначають у результатах визначення.

Потенціометричному визначенню рН не заважають кольоровість та каламутність, наявність у ній суспендованих

речовин, вільного хлору, окисників та відновників, а також солей у пробі.

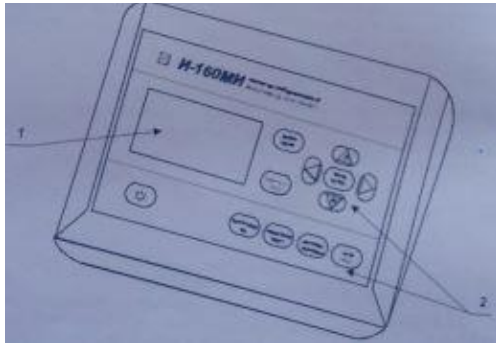
Деякі неточності у вимірюванні рН виникають при підвищеному вмісті солей натрію або при $\text{pH} > 10$. У таких випадках необхідно користуватися спеціальними електродами для вимірювання рН або вводити поправки, які відзначені в інструкції по експлуатації рН-метру.

Точність електрометричного визначення рН залежить також від чистоти електроду. Для дослідження забруднених проб води доцільно користуватися спеціально виділеним для цього електродом. Для регенерації електрода його занурюють на 2 години у 2% розчин соляної кислоти, після чого промивають дистильованою водою. Електрод слід зберігати в дистильованій воді.

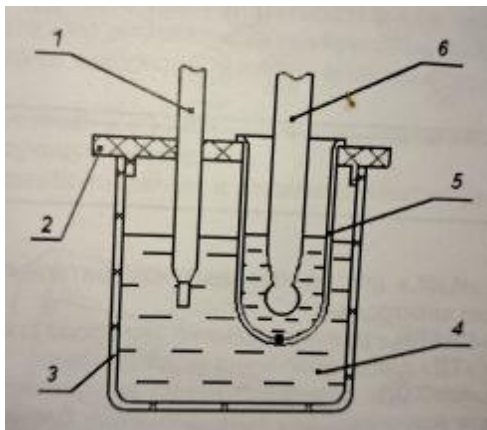
Іономір I-160Mi – лабораторний прилад, призначений для визначення показників активності іонів гідрогену (рН) та інших одновалентних і двухвалентних катіонів (рХ), а також масової молярної концентрації і масової частки іонів, окислювально – відновного потенціалу (Еh), електрорушійної сили ЕРС електродної системи та температури водних розчинів, прилад здійснює індикацію результатів вимірювання на цифровому дисплеї та перетворює виміряні величини в пропорційні аналогові і цифрові вихідні сигнали.

Прилад складається з таких частин (див. рисунок)

- перетворювач (1)матричний дисплей) та кнопки управління (2);

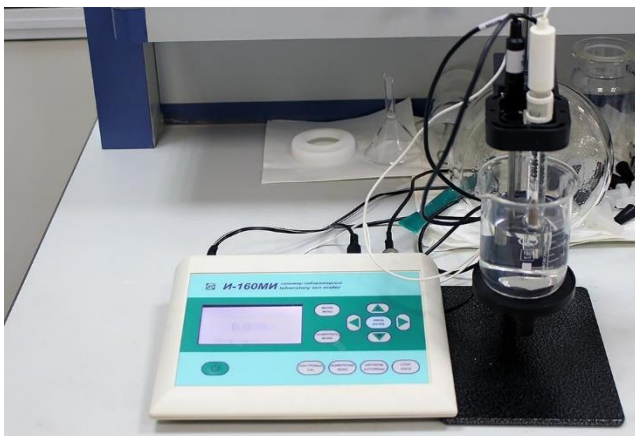


- блок живлення;
- термодатчик;
- система електродів (представлена на схемі).



*1 – електрод порівняння; 2 – кришка; 3 – стакан; 4 – розчин KCl
5 – ключ електролітичний; 6 - вимірювальний електрод.*

*Ключ електролітичний призначений для аналізу проб малих об'ємів (2-3мл), а також для проведення вимірювань за допомогою електродів, чутливих до іонів калія або хлору.



Іономір I-160Mi (загальний вигляд на робочому місці)

Послідовність визначення рН

Особливо ретельно при визначенні рН слід користуватися скляним електродом, який являє собою трубку з напаяною на конус кулькою із літєвого скла. Під час занурювання такого електроду у розчин між поверхнею кульки електроду і розчином відбувається обмін іонами, в результаті якого іони літію в поверхневих шарах скла замінюються іонами водню, завдяки чому виникає різниця потенціалів, величина якої залежить від активності (концентрації) іонів водню в розчині і його температури. Потенціал скляного електроду залежить від сорту

скла, температури, тому перед визначенням рН скляний електрод калібрують по буферним розчинам з відомим рН.

Перед початком вимірювання електрод промивають дистильованою водою, потім калібрують по буферним розчинам з відомим значенням рН. Після цього електрод промивають дистильованою водою, потім – досліджуваною водою і лише після цього занурюють у пробу досліджуваної води, що аналізується. Пробу слід попередньо ретельно перемішати, щоб її склад безпосередньо біля поверхні електрода відповідав її загальному складу. Вимірювану величину потенціалу отримують у мілівольтах або безпосередньо в одиницях рН, що застосовується. Закінчивши вимірювання, вимкніть прилад, електроди занурьте в склянку з дистильованою водою. Отриманий результат записується у звіт та порівнюється (в разі необхідності) з результатом, отриманим іншим методом визначення.

Контрольні питання

1. Дайте загальну характеристику рН досліджуваних розчинів.
2. Якими методами практично визначають рН розчинів.
3. Який метод визначення рН є більш точним?
4. Що таке буферний розчин?
5. Поясніть визначення рН за допомогою буферних розчинів.
6. Приведіть загальну характеристику рН-метра.

Лабораторна робота № 12

Визначення вмісту лужних металів методом полум'яної фотометрії

Мета роботи: ознайомитися з теоретичним матеріалом щодо якісних реакцій солей металів у полум'ї та методикою визначення вмісту лужних металів фотометрією полум'я.

Теоретичні відомості

Забарвлення полум'я солями металів – це якісна реакція, що базується на випромінюванні характерного кольору іонами металів при нагріванні в полум'ї. Найяскравіші кольори дають солі лужних та лужноземельних металів: натрій – жовтий, калій – фіолетовий, літій – карміново-червоний, ці реакції дозволяють якісно визначити відповідні елементи в сумішах та речовинах.

Основні кольори полум'я солей металів:

Натрій (Na): яскраво-жовтий;

Калій (K): фіолетовий (спостерігається крізь синє скло);

Літій (Li): карміново-червоний (яскраво-червоний);

Кальцій (Ca): цегляно-червоний (червоно-помаранчевий);

Стронцій (Sr): малиновий (карміновий);

Барій (Ba): жовто-зелений (салатовий);

Купрум(II) (Cu): зелений або блакитно-зелений.

Визначення можна проводити безпосередньо введенням солі металу у полум'я (газова горілка, лабораторна спиртівка). Для більш якісного визначення елемента пробу готують у такій послідовності:

- платиновий або ніхромовий дріт промивають у хлоридній кислоті;
- прожарюють, поки полум'я не стане безбарвним;
- дріт занурюють у розчин або порошок солі (найчастіше хлориди, оскільки вони летучі);
- вносять у нижню частину полум'я та спостерігають забарвлення.

Цей метод широко використовується в аналітичній хімії для швидкого визначення наявності іонів лужних і лужноземельних металів.

Спектральні прилади, в яких джерелом збудження є газове полум'я, називаються *полум'яними фотометрами*. Особливістю методу полум'яної фотометрії є порівняно низька температура джерела збудження. Внаслідок цього збуджуються і випромінюють енергію атоми переважно лужних і лужноземельних елементів, але при цьому спектр випромінювання містить малу кількість ліній, і в такому разі непотрібно використовувати дисперсійний елемент з великою роздільною здатністю. Достатньо між полум'ям і рецептором розмістити світлофільтр, що пропускає випромінювання

досліджуваного елемента в області, де немає випромінювання інших елементів.

Використання світлофільтрів дозволяє відмовитися від складної оптичної системи і щілини, а це спрощує конструкцію приладів і збільшує їх чутливість. В аналітичній практиці найкращими є полум'яні фотометри з інтерференційними світлофільтрами. Нище представлена принципова схема полум'яного фотометра.

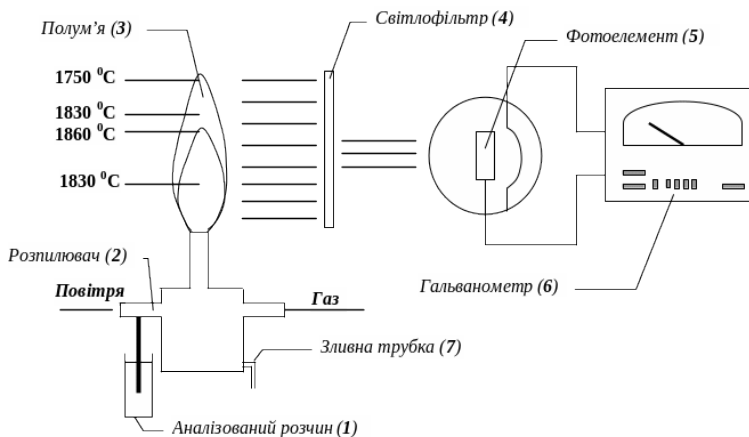


Схема полум'яного фотометра

Залежно від типу горючого газу і окисника температура в полум'ї може змінюватись від 1830⁰С (природний газ – повітря) до 3500 (ацетилен – кисень). У полум'ї природного газу в суміші з повітрям збуджуються в основному лужні та деякі лужноземельні елементи.

Для кількісної оцінки елемента в досліджуваній пробі застосовують наступний спосіб: оскільки полум'я є стабільним джерелом збудження, то при кількісному аналізі можна використати простий і точний метод прямого калібрування. При необхідності визначення дуже малих концентрацій можна використати метод добавок.

Аналізовану пробу обробляють так, щоб досліджуваний елемент перейшов у розчин, який далі розпилюється і подається у полум'я у вигляді аерозолі. Розчинник випаровується, досліджувана речовина переходить у стан атомарної пари, атоми якої під впливом високої температури переходять у збуджений стан. Повертаючись у стаціонарний стан, збуджені атоми випромінюють надлишок енергії у вигляді порції фотонів. Світлофільтр приладу із загального світлового потоку виділяє лише ті промені, довжина хвилі яких властива атомам досліджуваного елемента. ***Фотоелемент вимірює їх інтенсивність у вигляді фотоструму, значення якого при малих концентраціях пропорційне концентрації визначуваного елемента.***

Перевагою полум'яної фотометрії є простота і надійність конструкції приладу, можливість роботи у безперервному режимі і використання для безпосереднього аналізу розчинів. Існують полум'яні фотометри для одночасного визначення концентрацій декількох елементів. Недолік – обмежена кількість елементів, які

можна визначити і необхідність переведення досліджуваного об'єкту у розчин.

Прилади і реактиви:

- полум'яний фотометр ФПЛ-1 (типовий класичний прилад);
- стандартні розчини з відомим вмістом Na^+ , K^+ ;
- розчини з невідомим вмістом досліджуваних елементів;
- набір посуду для фотометрування;
- дистильована вода.

Методика визначення

Перед початком роботи вмикають живлення фотометра і прогрівають протягом 30 хвилин. Для цього: під всмоктуючий капіляр підставляють посудину з дистильованою водою, вмикають живлення компресора, регулюють тиск повітря в межах $0,4 - 0,6 \text{ кг/см}^2$. Потім знімають захисний кожух з пальника, відкривають газовий кран та встановлюють розхід газу за допомогою водяного манометра на половину його шкали; запалюють пальник і закривають його захисним кожухом. Спостерігаючи через віконечко, поступово зменшують подачу газу, поки язичок полум'я не розділиться на чотири частини однакової висоти.

Після встановлення робочого режиму приладу приступають до визначення.

1. Подають в розпилувач дистильовану воду, встановлюють стрілку мікроамперметра на «0».

2. В ємність для фотометрування наливають стандартний розчин досліджуваного елемента максимальної концентрації і занурюють у нього всмоктуючий капіляр.

3. Ручкою «ЧУТЛИВІСТЬ» встановлюють стрілку мікроамперметра в положення «90-95».

4. Забирають ємність з стандартним розчином і підставляють посудину з дистильованою водою.

5. Перевіряються, що стрілка приладу повертається в положення «0» і, при необхідності, її положення знову коректують.

6. Проводять фотометрування стандартних розчинів в порядку зростання їх концентрації і розчинів невідомої концентрації (після фотометрування кожного стандартного розчину систему промивають наступним розчином вищої концентрації).

7. Після закінчення роботи перекривають газовий кран і подачу повітря, вимикають фотометр і компресор.

8. Результати вимірювань записують в таблицю:

Концентрація, C(Me), мг/л	3	6		9		
Фотострум, I, мкА						

9. За отриманими даними на будують калібрувальний графік залежності сили фотоструму (I, мкА) від концентрації (C(Me), мг/л), за яким визначають вміст досліджуваного елементу у пробах.

Після визначення складають звіт, роблять висновки та відповідають на контрольні питання.

Контрольні питання

1. Яка залежність властивостей хімічних елементів покладена в основу фотометрії полум'я?
2. Які елементи можна визначати якісно і кількісно методом фотометрії полум'я?
3. Назвіть забарвлення солей деяких металів у полум'ї.
4. Вкажіть на переваги методу фотометрії полум'я в порівнянні з іншими методами.
5. Які прилади сучасні і класичні застосовують для дослідження методом фотометрії полум'я?

Лабораторна робота № 13

Визначення іонів Fe^{3+} швидкісним методом (тест-системи) у природних та стічних водах

Мета роботи: засвоїти принцип швидкісного визначення іонів на прикладі Fe^{3+} реактивом $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

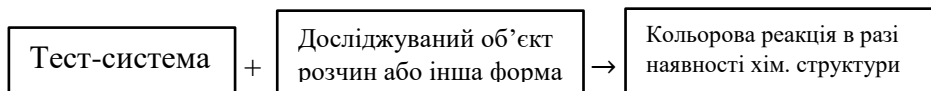
Теоретичні відомості

Залізо – один з найрозповсюджених хімічних елементів в природному середовищі, його вміст в земній корі складає приблизно 4,65% по масі. Отже, залізо може бути присутнім в ґрунтах, природних водах у вигляді різних хімічних структур, зокрема іонів Fe^{3+} , Fe^{2+} . Але наявність цих іонів може мати і антропогенне походження, тобто забруднення певних об'єктів довкілля відбулось внаслідок господарської діяльності людини, наприклад:

- рудовидобувні підприємства;
- технологічні процеси металургійних підприємств;
- металообробні технології та процеси;
- станції технічного обслуговування автомобілів, сільськогосподарської техніки та ін.;
- промислові та побутові стічні води.

В таких випадках важливо виявити якнайшвидше присутність Fe^{3+} за допомогою якісної реакції реактивом $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Алгоритм визначення



Послідовність визначення



1. Розчин $K_4[Fe(CN)_6]$ гексацианоферрита калія готують з кристалічної $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, яку називають «жовта кров'яна сіль» (ж.к.с.), для цього зважуємо на аналітичних вагах 2 г цієї солі і розчиняємо в 30-40 мл дистильованої води.



2. Готуємо спрощений варіант тест-системи: для чого на хімічний фільтр чистою піпеткою наносимо 1-2 краплі приготовленого розчину ж.к.с., фільтр підсушують на повітрі 3-5 хв.

3. На фільтр з реактивом чистою піпеткою наносимо 1-2 краплі досліджуваного розчину, спостерігаємо за реакцією та записуємо рівняння, робимо висновки.

$Fe^{3+} + K_4[Fe(CN)_6] = K Fe [Fe(CN)_6]$ – осад яскраво синього кольору, який називається «Берлінська лазурь» або турнбулева синь.

Контрольні питання

1. Дайте загальну характеристику хімічним сполукам заліза у довкіллі.
2. Назвіть джерела забруднення сполуками заліза водних об'єктів, ґрунтів.
3. Поясніть схему дії тест-систем.
4. Назвіть ознаки присутності досліджуваної хімічної структури для тест-системи.
5. Вкажіть на переваги застосування тест-систем в порівнянні з іншими методами.

Лабораторна робота № 14

Ознайомлення з тест-системами для швидкісного визначення іонів Fe^{3+}

Мета роботи: Провести кольорову реакцію Fe^{3+} , використовуючи хімічний фільтр (фільтрувальний папір) в якості спрощеного варіанту «швидкісної тест-системи» з нанесеним на нього реактивом.

Короткі теоретичні відомості

Швидкісне визначення іонів або інших хімічних структур як його ще називають «експрес» визначення відбувається завдяки кольоровим реакціям хромогенних реагентів нанесених на різні

середовища. В даній лабораторній роботі використовуємо хімічний фільтр (біла або синя стрічка).

Послідовність визначення



1. На хімічний фільтр піпеткою наносимо 1-2 краплі розчину роданіда амонія або роданіда калія, декілька хвилин (приблизно 5) витримуємо фільтр для підсихання розчину;
2. На цей же фільтр іншою чистою піпеткою наносимо 1-2 краплі розчину Fe^{3+} (наприклад FeCl_3) в центр краплі вже нанесеного реактиву;
3. Відмічаємо що відбулось (зміну кольору), записуємо рівняння хімічної реакції: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$ (тіоціанат яскраво-червоного кольору);
4. Повторяємо визначення, але з розчином Fe^{3+} розбавленим дистильованою водою двічі, для чого чистою піпеткою з мітками відбираємо в чистий хімічний стакан 1-2 мл розчину Fe^{3+} і в цей же стакан чистою піпеткою додаємо стільки ж дистильованої води. Проводимо визначення, порівнюємо утворені зображення і робимо висновки щодо якісного та кількісного результатів. Розглядаємо можливі екологічні ситуації застосування цього експрес визначення Fe^{3+} .

Контрольні питання

1. Дайте визначення експрес-методу, експрес тест-системам.
2. Для яких хімічних форм доцільно застосовувати експрес визначення?
3. Проаналізуйте «якісне і кількісне» визначення експрес методами.
4. Назвіть можливі екологічні ситуації, коли необхідно застосовувати експрес визначення.

Використана та рекомендована література

1. Габ А. І. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу : підручник / А. І. Габ, Д. Б. Шахнін, В. В. Малишев ; за ред. А. І. Габа. – Київ : Університет «Україна», 2018. – 396 с.

2. Даценко В.В., Єгорова Л.М., Ненастіна Т.О., Хоботова Є.Б. Властивості біогенних елементів та методики їх визначення в об'єктах навколишнього середовища». – Харків: видавництво ХНАДУ, 2021. – 165 с.

3. Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища : підруч. / Г. І. Гринь, В. І. Мохонько, О. В. Суворін та ін. – Сєверодонецьк : Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2019. – 420 с.

4. Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища : конспект лекцій : у 2-х ч. Ч.1 / уклад. : І. С. Козій, Л. Д. Пляцук. - Суми : Сумський державний університет, 2023.- 168 с.

5. Прилади кнтролю навколишнього середовища : методичні вказівки [для самостійної роботи студентів] / уклад Войтків П. С. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2018. – 38 с.

6. Старикович Л. С. Прилади і методи дослідження стану довкілля : навч. посібник Любас Львівського національного університету імені Івана Франка, 2014. – 196 с.

7. Чугай А.В. Моніторинг довкілля. Методи вимірювань параметрів навколишнього природного середовища. Конспект лекцій для студентів напряду підготовки «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування». – Одеса: «ТЕС», 2014. – 67 с.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
Хімічна історія фізико-хімічних методів	6
Метрологія хімічного аналізу	9
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ТА ЇХ . ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ	11
Фотометричний метод, його теоретичні основи та особливості	12
Прилади, їх загальна характеристика	15
Фотоколориметрія	16
Підготовка серії стандартних розчинів	18
Підбір світлофільтрів	19
Підбір кювети	20
Підготовка досліджуваного розчину	20
Спектральний аналіз. Загальна характеристика та теоретичні основи методу	23
Історичні дані	28
Практичне використання приладів на основі спектрального аналізу в хімічних лабораторіях екологічних структур м. Кропивницький	29
Фотометрія полум'я. Загальна характеристика	34
Електрохімічні методи аналізу. Загальна характеристика. Класифікація методів	36
Метод рН-метрії	42
Метод кондуктометрії	50
Хроматографічний метод	55
Основи хроматографічного процесу	56
Перспективи розвитку фізико-хімічних методів визначення параметрів навколишнього середовища	63
Лабораторна робота №1 Ознайомлення з будовою фотоелектроколориметра (фотометра)	66

Лабораторна робота №2 Визначення заліза в поверхневих водах. Якісний аналіз	72
Лабораторна робота №3 Кількісне визначення заліза у водних розчинах на приладі КФК-3-01. Побудова градуовального графіка	76
Лабораторна робота №4 Визначення заліза Fe ³⁺ в природних та стічних водах з сульфосаліциловою кислотою	79
Лабораторна робота № 5 Фотометричне визначення нітратів з саліциловою кислотою в поверхневих водах. Побудова градуовального графіку	83
Лабораторна робота № 6 Визначення концентрації нітратів у фільтраті приготовленого з проби ґрунту	91
Лабораторна робота № 9 Фотометричне визначення розчинених сульфідів у вигляді колоїдного сульфідіду свинцю	98
Лабораторна робота №10 Визначення концентрації іонів водню, рН, рОН	102
Лабораторна робота №11 Електрометричне визначення рН	107
Лабораторна робота № 12 Визначення вмісту лужних металів методом полум'яної фотометрії	112
Лабораторна робота № 13 Визначення іонів Fe ³⁺ швидкісним методом (тест-системи) у природних та стічних водах	119
Лабораторна робота № 14 Ознайомлення з тест-системами для швидкісного визначення іонів Fe ³⁺	121
Використана та рекомендована література	124

8.



Спектрофотометр DR 6000 компанії **Hach** використовується для швидкісного сканування в УФ та видимому спектрі в діапазоні 190-110 нм і призначений в основному для аналізу води в багатьох галузях.



Спектрофотометр UNICO 2150 використовується для аналітичних досліджень у видимій частині спектра