

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

В.И. Биненко, С.В. Петров

Лабораторный практикум

по дисциплине

«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ КОНТРОЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»

Направление подготовки 010700 – Физика

Специальность 280202 – Инженерная защита окружающей среды



Санкт-Петербург
2008

УДК 502.175: 544.344.016

Биненко В.И., Петров С.В. Физико-химические методы и приборы контроля окружающей среды. Лабораторный практикум. СПб., изд. РГГМУ, 2008. – 112 с.

ISBN 978-5-86813-224-7

Рецензенты: И.Н. Мельникова д-р физ.-мат. наук, зав.лаб. научно-исследовательского центра экологической безопасности РАН;
В.В. Растоскуев, д-р. техн. наук, проф. СПбГУ.

Лабораторный практикум содержит 11 лабораторных работ по атомно-абсорбционной спектроскопии, хроматографии, спектрофотометрии в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра, используются также электрохимические и иные инструментальные методы анализа.

Предназначен для студентов, изучающих дисциплину «Физико-химические методы и приборы контроля окружающей среды. Направление подготовки 010700 – Физика, специальность 280202 – Инженерная защита окружающей среды.

Binenko, V.I. and Petrov, S.V. Physicochemical methods and devices of environmental monitoring. A laboratory practical course. – St. Petersburg: RSHU Publishers, 2008. – 112 pp.

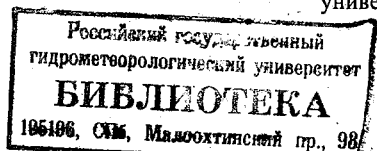
The laboratory practical course contains 11 laboratory works featuring such physicochemical methods of environmental monitoring as atomic absorption spectroscopy, chromatography, spectrophotometry in ultraviolet, visual and infrared ranges of spectrum; electrochemical and other instrumental methods of analysis are also used.

The laboratory practical course is intended for students studying physicochemical methods and instruments of monitoring control (direction of preparation: 010700 – physics, 280202 – engineering environmental protection

ISBN 978-5-86813-224-7

© Биненко В.И., Петров С.В., 2008

© Российский государственный гидрометеорологический университет (РГГМУ), 2008



42. н. 1410

Введение

Настоящий практикум позволяет освоить ряд физико-химических методов контроля экотоксикантов, получить навык работы с некоторыми основными приборами и инструментальными методами анализа окружающей среды, применяемыми в аналитических лабораториях различной ведомственной принадлежности. Такие методы, как спектроскопия ядерного резонанса, оже-электронная спектроскопия, жидкостная хроматография, масс-спектрометрия, термические методы анализа, ядерно-физические и гибридные методы анализа рассматриваются как в рамках лекционного курса, так и учебной практики студентов в родственных организациях экологического профиля: в Санкт-Петербурге и в ряде университетов Германии и Англии.

Сведения об окружающем мире поступают в мозг любого из нас непрерывно. Природа обеспечила нас весьма совершенными датчиками: оптическими (глазами) акустическими (ушами), химическими (нос, язык), тепловыми и многочисленными механическими рецепторами, которые распределены по всему телу, в основном по кожному покрову. И эти датчики исправно, оперативно снабжают информацией непревзойдённую «вычислительную машину», заключённую в мозг. Но это качественная, субъективная информация, а объективная информация должна быть оцифрована, иметь величину, сопоставимую с соответствующими эталонами физических величин: массы, времени, температуры, давления и т. д.

Для решения задач контроля и прогнозирования динамики развития окружающей среды в большинстве стран мирового сообщества создаются системы мониторинга (от греческого «монитор» – вперёдсмотрящий) – системы наблюдения за изменениями состояния окружающей среды, вызванными как природными, так и антропогенными причинами.

Основными задачами системы комплексного (наземного, водного и аэрокосмического) мониторинга являются:

- наблюдения за изменениями состояния элементов биосферы и создание банка данных о фоновых и экстремальных пара-

метрах окружающей среды с целью дальнейшего выделения трендов их динамики;

- оценка и выделение изменений состояния окружающей среды, обусловленных как по причине природной изменчивости, так и в результате деятельности человека с выделением экстремальных и чрезвычайных ситуаций;

- краткосрочное и долгосрочное прогнозирование тенденций изменения состояния окружающей среды;

- оценка, контроль и принятие управленческих решений по сохранению устойчивого состояния окружающей среды или экологического равновесия в экосистемах.

Практически любое физическое свойство, характерное для отдельного элемента или соединения, может служить основой метода аналитического определения.

Общим для всех этих методов и приборов является выделение полезного сигнала от преобразователя или детектора об исследуемом объекте на фоне шума при том или ином физическом или химическом воздействии на вещество, а для получения количественной характеристики сигнала – проведение калибровки на основе каких-либо стандартных образцов. Искомая информация о веществе, как правило, выдается в виде электрического сигнала и с помощью соответствующей электронной схемы регистрируется считывающим устройством.

Аналитические приборы должны обладать максимальной чувствительностью, чтобы с достаточной точностью измерить сигнал, поступающий с детектора или преобразователя.

Чувствительность S аналитического метода или прибора можно определить как отношение изменения сигнала R к изменению измеряемого количества вещества или его концентрации C :

$$S = dR/dC \text{ или } = \Delta R/\Delta C,$$

где ΔR и ΔC представляют собой малые, но конечные разности. Наряду с чувствительностью часто используется параметр предел обнаружения, определяемый как наименьшая концентрация, при которой аналитический сигнал (при $C \rightarrow 0$) ещё можно зарегистрировать.

Аналитический процесс связан с такими понятиями, как принцип, метод и способ выполнения анализа.

Принцип анализа базируется на изученных ранее явлениях природы. Он выражает взаимодействия, которым надо подвергнуть пробу, чтобы получить аналитические данные.

Метод анализа – предписывает ход анализа в общих чертах, без частных, т.е. характерные моменты подготовки пробы, измерения и обработки результатов, а в связи с энергетическими взаимодействиями и видом подводимой к пробе энергии.

Способ выполнения анализа (методика) – определяет ход анализа во всех подробностях. Он представляет собой следующую рабочую пропись: 1) подготовка пробы, включая необходимые реактивы, вспомогательные вещества и аппаратуру; 2) порядок измерений и предписаний об использовании аппаратуры; 3) градуировочная функция и принципы градуировки; 4) область применений, значений холостых определений и пределов обнаружения; 5) селективность и специфичность; 6) систематические и случайные погрешности.

Стадии аналитического процесса – (отбор пробы, пробоподготовка, измерение и обработка результатов) являются равнозначными звеньями цепи для получения аналитической информации.

Основное требование к отбору пробы гласит: проба должна быть достаточно представительной относительно объекта исследования. То же относится к приготовлению градуировочных и стандартных проб, представляющих как бы идеальные объекты. Лишь немногие методы анализа допускают возможность исследования пробы без какой-либо предварительной пробоподготовки в исходном состоянии. Химические и электрохимические методы анализа, например, применимы исключительно к растворам.

Твёрдые вещества чаще всего оказываются неоднородными. Для определения общего состава необходимой предпосылкой является гомогенизация механическим путем или путем растворения.

Необходимо помнить, что обусловленная отбором пробы погрешность выбранного способа анализа уменьшается с уменьшением размера частиц материала и с увеличением объема пробы. Для решения вопроса о составе и долях отдельных компонентов в

твёрдых материалах требуется разделение фаз, перевод в растворимое состояние и т. д..

Наиболее часто пробы переводятся в растворенное состояние. Под термином растворение надо понимать только тот случай, когда налицо процесс преодоления (*С ПОМОЩЬЮ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ*) энергии кристаллической энергии твёрдого тела энергией сольватации. Во всех других случаях твёрдое вещество переводится в растворимую форму путём химического воздействия. Все остальные процессы пробоподготовки обозначены как разложение. Целесообразно подразделять все эти способы на следующие группы:

1. Перевод в раствор (мокрый способ).
2. Плавление и перевод в раствор.
3. Перевод в растворённое состояние действием газов.

Общая погрешность каждого метода анализа почти в равной степени зависит от ошибок при отборе пробы и от погрешностей измерения. И те и другие должны иметь одинаковый порядок.

Принцип измерения характеризуется видом взаимодействия, которому подвергают пробу. В принципе различают упругие и неупругие взаимодействия.

1. *Упругие взаимодействия.* При этом внутренняя энергия пробы не изменяется. В основе их лежат оптические явления, которые могут быть описаны с помощью волновых или корпускулярных представлений.

2. *Неупругие взаимодействия пробы с внешними источниками энергии.* При этом происходит изменение и внутренней энергии пробы, и энергии внешней системы.

Упругие взаимодействия лежат в основе оптических волновых явлений. При неупругих взаимодействиях обмен энергиями между излучением и частицами образца протекает на основе квантово-оптических процессов в ограниченной части электромагнитного спектра и определенной области энергии.

В результате этих взаимодействий на основе принципов анализа, соответствующих законов природы и аппаратуры происходит измерение аналитического сигнала. При этом в основе каждого метода анализа лежит градуирование. На основе градуировочных данных с использованием интерполяции, а в некоторых

случаях экстраполяции получают неизвестную аналитическую информацию. На рис. 1 представлены области электромагнитного спектра, соответствующие им формы внутренней энергии и основанные на них принципы анализа.

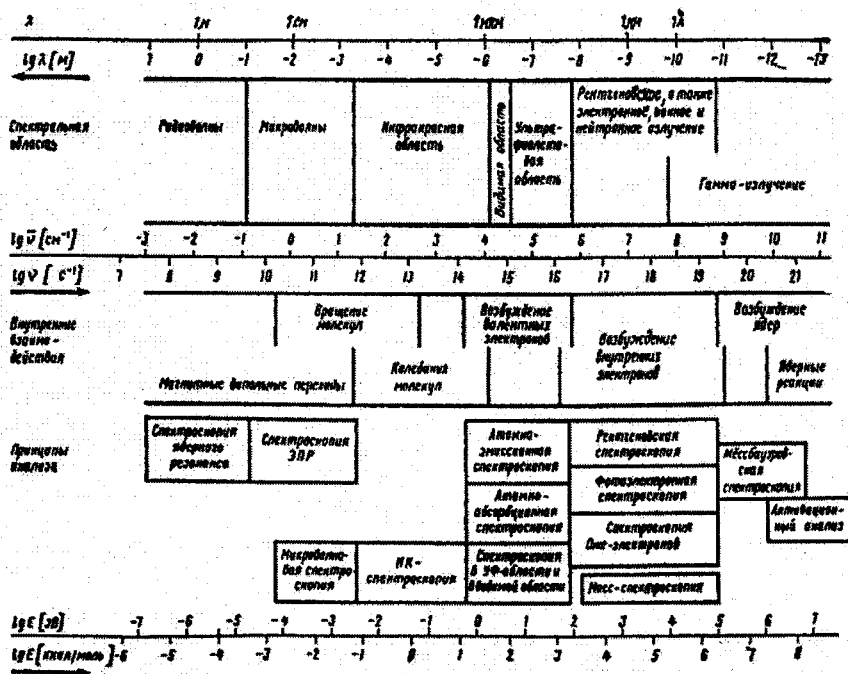


Рис. 1. Электромагнитный спектр и методы анализа, основанные на взаимодействиях с электромагнитным излучением.

Большинство инструментальных аналитических методов основано на сравнении какого-либо физического свойства анализируемого вещества и стандарта или серии стандартов, содержащих то же самое вещество в известных количествах. Такое сравнение можно осуществить с помощью градуировочного графика, который представляет собой зависимость величины, выражающей его физическое свойство, от концентрации определяемого компонента.

Концентрация есть физическая величина, характеризующая содержание компонента в единице объема. Возможные наимено-

вания, определяющие их уравнения, размерности концентраций представлены в таблице.

Определяющие уравнения величин концентраций, их наименования и размерности

Наименование величины	Определяющее уравнение	Обозначение единицы
Массовая концентрация компонента В	$\rho = m_B/V$, где m_B — масса компонента В в системе, V — объём системы	кг/м ³
Молярная концентрация компонента В	$c_B = n_B/V$, где n_B — количество вещества компонента В в системе	моль/м ³ моль/дм ³
Молекулярная (атомарная) концентрация компонента В	$C_B = N_B/N$, где число молекул (атомов) компонента В в системе	1/м ³ 1/дм ³
Массовая доля компонента В	$\omega_B = m_B/m$, где m — масса системы	%
Молярная доля компонента В	$x_B = n_B/n$, где n — количество вещества системы	%, ‰ млн ⁻¹ (ppm) млрд ⁻¹ (ppb)
Объёмная доля компонента В	$\varphi_B = V_B/\sum x_A V_{m,A}$, где объём компонента В в системе $V_{m,A}$ — молярные объёмы чистых веществ	%, млн ⁻¹ млрд ⁻¹
Моляльность компонента В	$b_B = n_B/m_A$, где m_A — масса растворителя	моль/кг
Парциальное давление компонента В	$P_B = P$, где P — давление газовой смеси	Па

Следует отметить, что между приведёнными величинами для конкретного химического вещества из заданных условий эксперимента существует однозначное соответствие:

$$m_B/V = m_B/m \cdot m/V = n_B/V \cdot m_B/n_B = V_B/V \cdot m_B/V_B,$$

т.е. существует возможность взаимного пересчёта величин, отражающих вещественный состав объектов.

Максимальный размах концентраций, определяемых с известной надёжностью, составляет область определяемых концентраций (динамический интервал). Ее нижняя граница определяется случайными флуктуациями (шумом) в сигнале прибора. Для не очень точного измерения отношение сигнал/шум должно быть равно, по крайней мере, двум, но для точных измерений оно должно быть больше. Верхняя граница определяемых концентраций связана с

явлением «насыщения», например, с растворимостью анализируемого соединения или возможностью детектора. Область определяемых концентраций для некоторых методов составляет 4–5 порядков измеряемой величины, для некоторых же ограничена одним порядком.

Воспроизводимость и погрешность измерений

Воспроизводимость, определяемая как разброс повторных измерений, характеризуется стандартным отклонением, дисперсией, математическим ожиданием или погрешностью. Чем меньше его значение, тем лучше воспроизводимость (при исключении систематических ошибок). Воспроизводимость можно повысить, повторив анализ и проведя соответствующую обработку данных.

Методика выявления и оценки ошибок (погрешностей) измерений основана на *теории погрешностей* – разделе математической статистики, посвящённом численному определению значений величин по данным измерений.

Измерить физическую величину – это значит сравнить ее значение опытным путём с помощью измерительных приборов с другой, однородной величиной, принятой за единицу.

Различают два основных типа измерений физических величин: прямые и косвенные.

Прямые измерения – измерения, при которых результаты находят непосредственно при помощи отсчета по соответствующему измерительному прибору

Косвенными измерениями называются измерения, при которых результаты находят на основании прямых измерений одной или нескольких величин, связанных с измеряемыми величинами известной зависимостью. Именно эти измерения типичны для инструментальных физико-химических методов анализа.

Абсолютно точных измерений не бывает, а *при многократных равноточных измерениях* за наиболее достоверное значение x_0 измеряемой величины принимается среднее арифметическое $\bar{x}$ значение, которое определяют по формуле:

$$\bar{x} \equiv \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{n} (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n).$$

Погрешности измерений – отличия результатов измерений от среднеарифметического значения измеряемой величины, то есть когда можно оценить интервал неопределённости или степень достоверности результата измерений.

Абсолютная погрешность Δx числа x_0 , рассматривается как разность $(x - x_0)$ т.е. $\Delta x = |x - x_0|$, а интервал $(x_0 - \Delta x; x_0 + \Delta x)$ – *доверительным интервалом* с доверительной вероятностью (*коэффициентом доверия*) P (от 0 до 1, обычно берут $P = 0,95$), характеризующей степень достоверности того, что действительное значение измеряемой величины x помещается внутри установленного по наблюдениям интервала между $(x_0 - \Delta x)$ и $(x_0 + \Delta x)$.

Результат измерения физической величины x представляют как $x = x_0 \pm \Delta x$, а значение погрешности Δx необходимо округлять до одной значащей цифры; в записи численного значения x_0 необходимо указывать все цифры вплоть до последнего десятичного разряда, использованного для записи погрешности.

По характеру, происхождению, а также по способам оценки и исключению влияния на результат измерения экспериментальные погрешности делят на *случайные, систематические и грубые (промахи)*.

Случайные погрешности $\varepsilon(x)$ измерений обусловлены непредсказуемыми помехами, влияющими как на измерительные приборы, так и на исследуемый физический объект или процесс. Значения и знаки случайных погрешностей изменяются от опыта к опыту, избавиться от них невозможно, но их можно минимизировать, используя методы статистической обработки результатов измерений.

Систематические погрешности Θ_x измерений сохраняют свое значение и знак от опыта к опыту; они связаны с ограниченной точностью прибора и метода измерений, а также округлением при считывании со шкалы. Если выявить причину их вызывающую, то от некоторых из них можно избавиться.

Грубые погрешности измерений (промахи) – обычно связаны с неправильным отсчётом по прибору, неправильной записью результата наблюдения и если результат измерения более чем втрое отличается от значений величин многократных измерений одного и того же параметра, то это измерение можно исключить.

Отношение абсолютной погрешности к наиболее достоверному значению измеряемой величины, выраженное в процентах, называется *относительной погрешностью* $\delta x = \frac{\Delta x}{|x_0|} \cdot 100\%$. Отно-

сительная погрешность характеризует качество измерений. Если относительная погрешность известна, то абсолютную погрешность можно вычислить по формуле: $\Delta x = |x_0| \delta x$.

Отклонения $(x_i - \bar{x})$ показывают, насколько результат i -го измерения x_i отличается от среднего $\bar{x}$; они могут быть как положительными, так и отрицательными. Поэтому можно рассчитать

стандартное отклонение $\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$, которое всегда имеет

положительное значение. Погрешность, которая выходит за пределы интервала $(\bar{x} \pm 3\sigma_x)$, в классической теории погрешностей считается промахом. *Дисперсия* (D) – мера рассеивания случайных величин (отклонения их от среднего), т. е. среднее арифметическое из квадратов отклонений величин $x_1, \dots, x_n$ от их среднего арифметического $D \equiv \sigma_x^2 = \frac{(x_1 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n}$.

Среднее квадратичное отклонение $S(\bar{x})$ результата многократных измерений вычисляют по формуле:

$$S(\bar{x}) = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}.$$

Случайную погрешность результата измерения $\bar{x}$ получают, умножая среднее квадратичное отклонение $S(\bar{x})$ на коэффициент Стьюдента $t_n(P)$. *Доверительная случайная погрешность* $\varepsilon(x)$ результата прямых многократных измерений: $\varepsilon(x) = S(\bar{x}) \cdot t_n(P)$. Для заданной доверительной вероятности P коэффициент Стьюдента $t_n(P)$ является поправочным множителем, учитывающим снижение

надёжности результата измерения из-за ограниченности числа повторных наблюдений.

Суммарная доверительная погрешность Δx результата прямых измерений включает обе составляющие погрешности: случайную $\varepsilon(x)$ и приборную (систематическую) $\Theta(x)$:

$$\Delta x = \sqrt{\varepsilon(x)^2 + \Theta_x^2}.$$

Инструментальная (приборная) погрешность Θ_x для доверительной вероятности $P = 0,95$ вычисляется по формуле:

$\Theta_x = 1,1\sqrt{h^2 + (C_{\min}d)^2}$, где h – наибольшая погрешность измерительного прибора, при которой он признаётся годным. Предел погрешности h прибора приводится в паспорте прибора.

Погрешность отсчёта $C_{\min}d$ определяется ценой $C_{\min}$ минимального деления шкалы прибора и оцениваемой долей d этого деления. Если шкала равномерная, то цена деления $C_{\min} = \frac{x_{\max}}{N}$.

В физико-химическом практикуме большинство измерений – косвенные, и интересующая нас величина является функцией $w = f(x, y, z, \dots)$ одной или нескольких непосредственно измеряемых величин.

Доверительную абсолютную погрешность Δw результата косвенного измерения вычисляют по формуле:

$$\Delta w = \sqrt{\Delta w_x^2 + \Delta w_y^2 + \Delta w_z^2 + \dots},$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta w_x &= \left| \frac{\partial f}{\partial x} \right| \cdot \Delta x \\ \text{где } \Delta w_y &= \left| \frac{\partial f}{\partial y} \right| \cdot \Delta y \\ \Delta w_z &= \left| \frac{\partial f}{\partial z} \right| \cdot \Delta z \\ &\dots \end{aligned} \right\} \text{ – вклады в погрешность } \Delta w, \text{ обуслов-}$$

ленные погрешностями всех аргументов $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \dots$, входящих в рабочую формулу, называют частными абсолютными погрешностями $\Delta w_x, \Delta w_y, \Delta w_z$.

Если функция $w = f(x, y, z, \dots) = F_1(x) \cdot F_2(y) \cdot F_3(z) \dots$, может быть представлена в виде произведения некоторых простых функций измеряемых аргументов $x, y, z, \dots$, то оказывается проще вычислить *относительную погрешность* δw косвенного измерения:

$\delta w = \sqrt{\delta w_x^2 + \delta w_y^2 + \delta w_z^2 + \dots}$, где частные относительные погрешности $\delta w_x, \delta w_y, \delta w_z, \dots$, обусловленные погрешностями аргументов x, y, z :

$$\left. \begin{aligned} \delta w_x &= \frac{\Delta w_x}{|\bar{w}|} = \left| \frac{1}{F_1} \frac{dF_1}{dx} \right| \cdot \Delta x \\ \delta w_y &= \frac{\Delta w_y}{|\bar{w}|} = \left| \frac{1}{F_2} \frac{dF_2}{dy} \right| \cdot \Delta y \\ \delta w_z &= \frac{\Delta w_z}{|\bar{w}|} = \left| \frac{1}{F_3} \frac{dF_3}{dz} \right| \cdot \Delta z \\ &\dots \end{aligned} \right\}.$$

Доверительная абсолютная погрешность Δw вычисляется по формуле $\Delta w = |\bar{w}| \cdot \delta w$. Окончательный результат записывают в виде: $w = \bar{w} \pm \Delta w, P = 0,95..$

Графический анализ линейной зависимости

Во многих случаях связь между совместно измеряемыми физическими величинами x и y описывается *линейной функцией* $y = ax + b$, где a и b – постоянные. Графиком линейной функции является прямая линия, которая пересекает ось y в точке $y = b$. Коэффициент a (*угловой коэффициент*, определяющий наклон линии) равен отношению приращения значения функции y к соответствующему приращению значения аргумента x , т. е. численно равен тангенсу угла наклона линии. Определение значений a и b с помощью графика является одним из видов *косвенных измерений*.

Построение прямой по экспериментальным точкам рекомендуется производить в следующем порядке:

1. Выполните не менее пяти пар ($N \geq 5$) прямых или косвенных совместных измерений величин x и y .

2. Определите *диапазон изменения* переменных, который исследовался в эксперименте, поскольку только этот диапазон должен быть представлен на графике. Для этого наибольшие из измеренных значений x_i и y_i округлите в большую сторону, а наименьшие – в меньшую.

3. Выберите удобные для расчётов и восприятия графика *масштабы переменных*, откладываемых по координатным осям, и постройте оси.

4. Нанесите на график *экспериментальные точки*, которые отвечают парам (x_i, y_i) .

5. Вычислите для каждой экспериментальной точки *доверительные погрешности* Δx и Δy .

6. Нанесите *доверительные интервалы* в виде *вертикальных* и *горизонтальных отрезков*. Погрешность Δx откладывается вправо и влево от экспериментальной точки, а погрешность Δy – вверх и вниз.

7. Нанесите на график центр тяжести S экспериментальных точек, координаты которого x_C и y_C вычислите по формулам среднего арифметического:

$$\left. \begin{aligned} x_C &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \\ y_C &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \end{aligned} \right\}$$

8. Через центр тяжести S экспериментальных точек проведите по линейке прямую так, чтобы по обе стороны от неё оказалось примерно одинаковое число экспериментальных точек, а отклонения точек от прямой были в среднем минимальны (рис.2).

Определение числовых значений параметров прямой

Для вычисления приближённого значения *углового коэффициента* a произвольно выберите две расположенные на проведенной прямой точки так, чтобы было удобно считывать их координаты. Такими, например, будут точки, одна из координат которых кратна единице масштаба. Начальную точку с координатами (x_n, y_n) выбирают вблизи наименьшего из измеренных значений x , а конечную – с координатами (x_k, y_k) – вблизи наибольшего. Далее оценку углового коэффициента a вычисляют по формуле:

$$a = \frac{(y_k - y_n)}{(x_k - x_n)}.$$

Погрешность Δa определяют приближённо, сравнивая оценки параметра a для наиболее крутой и наиболее пологой прямой. Эти прямые проводят через центр тяжести C и границы доверительных интервалов начальной и конечной точки, как показано на рис. 2.

Погрешность Δa можно определить по приближённой формуле: $\Delta a = \frac{2\Delta\tilde{y}}{|x_k - x_n|}$, где погрешность $\Delta\tilde{y}$ определяют двумя различными способами в зависимости от степени разброса экспериментальных точек около проведенной прямой:

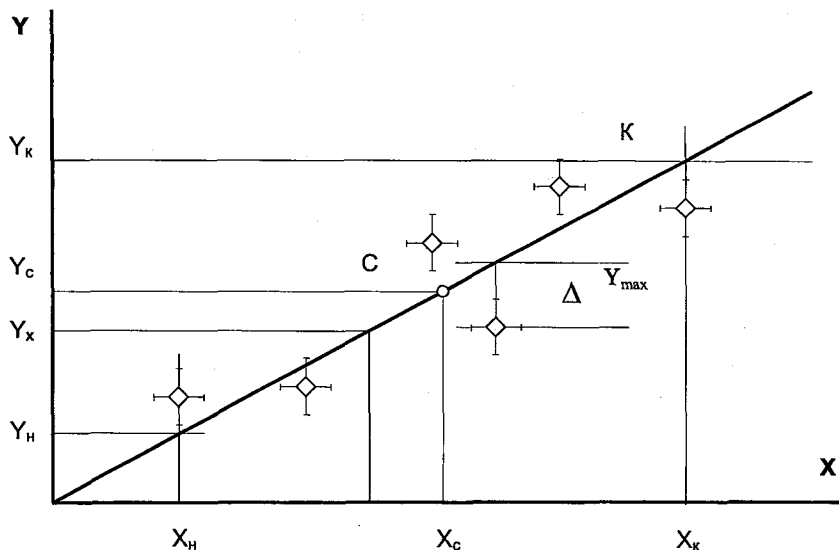


Рис. 2. Графический анализ линейной зависимости относительно центра тяжести C (с координатами x_c и y_c) экспериментальных точек

1. Прямая проходит в пределах погрешностей результатов измерений. Это означает, что проведенная прямая пересекает отрезки, изображающие погрешности всех экспериментальных точек (см. рис. 2). Тогда погрешность $\Delta\tilde{y}$ определяется погрешностью отдельного измерения Δy и подставляется значение $\Delta\tilde{y} = \Delta y$. Если погрешность Δy не одинакова для различных значений аргумента x_i , то в качестве $\Delta\tilde{y}$ берётся величина Δy для ближайшей к центру тяжести C экспериментальной точки.

2. Прямая проходит вне пределов погрешностей результатов измерений. В этих случаях отклонения некоторых из экспериментальных точек от прямой больше погрешности отдельного измерения Δy . На графике прямая проходит в стороне хотя бы от одного из отрезков, изображающего экспериментальные погрешности. В таких случаях погрешность $\Delta \tilde{y}$ определяется наибольшим из отклонений $\Delta y_{\max}$ экспериментальных точек по оси y от прямой/подставляется значение $\Delta \tilde{y} = \Delta y_{\max}$.

Значение параметра b находят из уравнения прямой, в которое подставляются уже найденные значения параметра a и координат (x_c, y_c) центра тяжести экспериментальных точек. В результате оценку параметра b вычисляют по формуле: $b = y_c - ax_c$.

Погрешность Δb находят двумя различными способами в зависимости от того, пересекает ли проведённая прямая ось y в пределах области (от x_1 до x_N), содержащей экспериментальные точки.

1. Прямая пересекает ось ординат в пределах области, содержащей экспериментальные точки. В этом случае основной вклад в погрешность Δb даёт погрешность $\Delta \tilde{y}$: $\Delta b = \Delta \tilde{y}$.

2. Прямая пересекает ось ординат за пределами области, содержащей экспериментальные точки. Тогда погрешность Δb определяется погрешностью Δa , и её вычисляют по формуле: $\Delta b = \Delta a \cdot x_c$.

Что касается обработки неравноценных наблюдательных данных, то для этого используется метод наименьших квадратов.

Лабораторная работа № 1

Определение концентрации тяжелых металлов в воде на основе атомно-абсорбционной спектроскопии

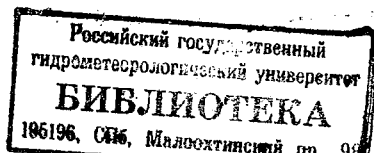
Цель работы: определение концентрации тяжелых металлов в воде.

Прибор: атомно-абсорбционный спектрофотометр; С-115М1 или Квант-ЗЭТА.

Введение

Минеральные вещества не обладают энергетической ценностью, как белки, жиры, углеводы. Однако они играют важную функцию в процессах жизнедеятельности человека, особенно в построении костной ткани, в обменных процессах организма: водно-солевом, кислотно-щелочном и т.д. Обычно их делят на две группы: макроэлементы (Ca, P, Mg, K, Cl, Na), содержащиеся в пище в относительно больших количествах, и микроэлементы (Fe, Zn, Cu, I, F и др.), концентрация которых невелика. К последним относятся токсичные микроэлементы (Pb, Hg, Cd, As, Zn, Cu) из которых первые три представляют наибольшую опасность. Содержание макроэлементов и микроэлементов в почве, воде и пище не должно превышать предельно допустимых концентраций (ПДК). В настоящее время особое внимание уделяется высоким величинам содержания тяжелых металлов в почвах, находящихся в условиях промышленного воздействия. Как правило, в этих почвах содержание тяжелых металлов превышает установленные ПДК. При этом критические нагрузки нормируются по ведущим биогеохимическим показателям устойчивости функционирования природных и природно-антропогенных объектов: кислотности почвы, воды, уровню накопления тяжелых металлов.

Атомно-абсорбционная спектроскопия позволяет определять содержание металлов в воде, в почве и в пище (после соответствующей пробоподготовки), она основана на измерении поглощения на резонансной линии свободными атомами определяемого элемента при прохождении света через атомный пар исследуемого образца. В атомно-абсорбционном анализе используются пере-



ходы атомов с основного невозбужденного уровня на более высокие возбужденные уровни. Эти переходы называются *резонансными*, а излучение с соответствующей длиной волны *резонансным*.

Поглощая свет, атомы переходят из одного стационарного состояния с энергией E_m в другое с энергией E_n , где $E_n > E_m$. Частота ν поглощаемого света связана с энергиями атома:

$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h},$$

где h – постоянная Планка $6,62 \cdot 10^{-34}$ (Дж $\cdot$ с).

Для каждого химического элемента существуют вполне определенные по энергетическим уровням разрешенные состояния, а следовательно, и вполне определенные длины волн излучения и поглощения:

$$\lambda = \frac{c}{\nu},$$

где c – скорость света $3 \cdot 10^8$ м/с, при которой может наблюдаться атомное поглощение, т.е. каждый химический элемент имеет только ему свойственный набор спектральных линий.

Проходя через слой атомного пара, резонансное излучение поглощается атомами определенного элемента по закону, аналогичному закону Бугера–Бэра–Ламберта для молекулярного поглощения:

$$I_\lambda = I_{0\lambda} \cdot 10^{-K_\lambda \cdot C \cdot l}, \quad (1.1)$$

где I_λ – интенсивность резонансного излучения на его выходе; $I_{0\lambda}$ – интенсивность резонансного излучения на входе слоя атомного пара пробы; K_λ – коэффициент, зависящий от физических констант элемента, конструктивных параметров прибора типа атомизатора; C – концентрация элемента в пробе; l – длина поглощающего слоя.

Коэффициент пропускания T вычисляется по формуле:

$$T = \frac{I_\lambda}{I_{0\lambda}} = 10^{-K_\lambda \cdot C \cdot l}. \quad (1.2)$$

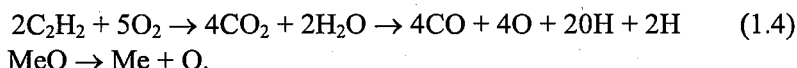
По аналогии с молекулярной абсорбцией показатель степени в формуле (1.2) принято называть *оптической плотностью* атомного пара:

$$D_{\lambda} = \lg 1/T_{\lambda} = \lg \frac{I_{0\lambda}}{I_{\lambda}} = K_{\lambda} \cdot C \cdot l. \quad (1.3)$$

Линейная зависимость формулы (1.3) нарушается обычно при оптических плотностях, больших чем 0,6, поэтому при измерениях оптическая плотность образца следует ориентироваться на интервал значений D (0,1–0.6).

Метод атомно-абсорбционного анализа (ААС) – относительный метод и поэтому обычно требует градуировки прибора. С помощью стандартных растворов с известной концентрацией можно измерить D_i и построить график $D = f(C)$ и после измерения D_x можно по графику найти концентрацию исследуемого образца.

В качестве атомизатора (для получения свободных атомов из жидких проб) используется пламенный атомизатор воздушно-ацетиленовый (пропановый) или иной вид пламени с температурой от 2200 до 3000 К. Например, кислородно-ацетиленовая ($O_2 - C_2H_2$) смесь, сгорая, характеризуется температурой больше 2000° и продукты сгорания, в том числе исследуемая проба – оксиды металлов MeO , диссоциируют на Me и O :



При повышении температуры степень атомизации увеличивается.

В табл. 1.1 приведены резонансные длины волн λ для определения концентрации некоторых химических элементов и их ПДК в различных объектах.

Таблица 1.1

ПДК токсичных микроэлементов в воде, пище и почве

Химический элемент	Pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Ni	Zn
λ , нм	283,3	228,8	248,3	279,5	324,7	232,2	213,9
ПДК в воде мкг/л	30	1	300	100	1000	100	5000
ПДК в пище мкг/кг	1	0.1	30	15	10	0.5	25
ПДК в почве мг/кг	6,0	0,5–2,0*	–	80,0 **	3,0	4,0	23

* В зависимости от типа почвы и pH.

** Для дерново-подзолистой почвы с pH 5,1–6,0 и 100 при pH >6,0.

О содержании тяжёлых металлов в атмосферном воздухе в результате трансграничных переносов можно судить на основе ААС проб снежного покрова.

Кроме атомно-абсорбционного режима спектрофотометр типа ААС может быть использован и для измерения концентраций элементов (К, Na, Р и т.д.) в эмиссионном режиме при переходе атомов с верхнего возбужденного уровня на более низкий, сопровождающийся излучением на соответствующей длине волны.

В спектрофотометрии для определения концентрации вещества обычно используют метод градуировочной прямой (см.рис 1 в введении):

$$y = ax + b. \quad (1.5)$$

В нашем случае роль y играет оптическая плотность (D), а x – концентрация вещества (C) в пробе.

Значения параметров прямой a и b подбирают так, чтобы сумма квадратов отклонений $\sum \epsilon^2$ была минимальной.

Очевидно, что общая погрешность спектрофотометрического метода определяется случайными погрешностями градуировки и измерений оптической плотности конкретного образца.

Описание спектрофотометра ААС

Монохроматический свет поступает от лампы ЛПК с полым катодом (рис.1.1), который сделан из материала того же элемента, концентрацию которого хотят найти в исследуемой пробе. Световой импульс, проходит через слой атомного пара, образующегося в пламени горелки. Горелка соединена с газораспределительной системой прибора и исследуемой пробой. Далее свет поступает в монохроматор с диспергирующим элементом в виде дифракционной решетки, и попадает на фотоприемник.

Лампа ЛПК – представляет собой стеклянный баллон, внутри которого находится инертный газ и два электрода. При наличии разности потенциалов, приложенных к электродам, газ ионизируется. Положительные ионы газа бомбардируют отрицательно заряженный катод, и выбивают из него атомы металла, которые, переходя из возбужденного состояния в основное, испускают резонансное излучение, соответствующее металлу ЛПК.

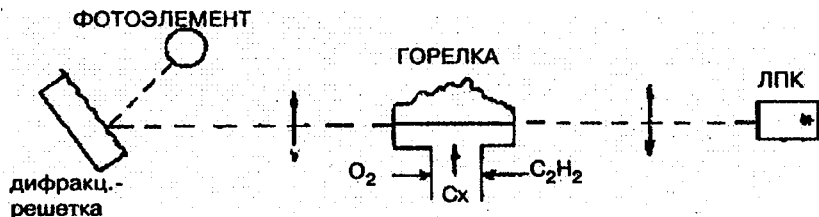


Рис. 1.1. Схема спектрофотометра ААС

Элементы регулирования и индикации ААС расположены на двух передних панелях. На левой — установлены органы регулирования управления и индикации монохроматора и газовой системы: кнопки — переключения выбора ширины щели: 0,1; 0,4; 1,0 нм; увеличение — уменьшение — трехпозиционный тумблер выбора направления быстрого сканирования спектра; "увеличение — шаг — уменьшение" — клавиши выбора направления шагового сканирования спектра. При нажатии и отпускании клавиши система сканирования делает один шаг 0,02 нм и останавливается; горелка — объединяющая надпись органов индикации и управления газораспределительной системы; газ-манометр указатель давления горючего газа на входе горелки и ручка регулятора давления; окислитель-манометр, — указатель давления окислителя на входе распылителя давления окислителя; пламя вкл/откл. — клавиша поджига и гашения пламени.

На правой панели спектрофотометра установлены органы управления индикации и настройки источников излучения ЛПК, ФЭУ и регистрирующей системы; кнопка сетевого питания; индикатор тока — ЛПК; ручка регулятора тока и кнопка включения лампы с полным катодом ФЭУ-индикатор напряжения и ручка регулятора напряжения фотоэлектронного умножителя; «Сеть» — кнопка и индикатор включения сети. «ИМП-1» — светодиодный индикатор и клавиша выбора однолучевого режима работы спектрофотометра; «Результат» — дисплей, показывающий конечный результат измерения; «ЦИКЛ» — светодиодный индикатор цикла обработки цифровой информации; «ВРЕМЯ» — с переключателя выбора времени усреднения единичного измерения; «МАСШТАБ» — переключателя установки двух старших разрядов значения калибровочного раствора, устанавливаемого при калибровке прибора максимального значения, которое может быть выставлено не более 90. При работе в шкале линейной по оптической плотности

Д выставляется 10. При работе в шкале линейной по поглощению I-T-09-00 «НУЛЬ» — светодиодный индикатор и клавиша проведения автоматической подстройки нуля. «КАЛИБР» — светодиодный индикатор и клавиша проведения единичного измерения «ИЗМ» и режима непрерывных измерений «ИЗМ-НЕПР».

Между правой и левой панелями ААС находятся горелка и ключ к горелке распылителя. За ААС расположены компрессор и ресивер для подачи воздуха, баллон с ацетиленом (пропаном) и системой газораспределения (нормальное давление для воздуха 0,20 МПа, пропана — 0,11 МПа, ацетилена — 0,08 МПа).

Порядок выполнения работы (под руководством преподавателя):

1. Установить ЛПК на Си, так чтобы лампа была направлена прямо на входное окно оптического блока.
2. За ААС включить блок питания и компрессор для подачи воздуха в газораспределительную сеть.
3. Включить спектрофотометр путем нажатия кнопки «СЕТЬ».
4. Нажать клавишу ЛПК и, перемещая ручку регулировки тока лампы с полым катодом вправо, установить по шкале микроамперметра от 2 до 25 мА (от 4 до 50 делений по шкале).
5. Установить ручкой регулировки ФЭУ напряжение питания в пределах от 800 до 1500 В (от 40 до 75 делений по шкале микроамперметра) ФЭУ.
6. Установить щель монохроматора 0,1 нм, нажать клавиши «ИМП.1» и (I-T).
7. С помощью тумблера быстрого сканирования спектра в положении «Уменьшение или Увеличение» и более точного шагового сканирования установить $\lambda - 324$ нм.
8. Если в процессе настройки на максимум, индикатор зашкаливает, уменьшить напряжение питания ФЭУ. Максимально допустимое показание индикатора от 9,5 до 10 делений.
9. Вставить ключ насадки в гнездо на задней стенке атолизатора и установить давление воздуха на входе спектрофотометра 0,2 МПа по манометру.
10. Включить подачу газа ацетилена от соответствующего баллона при давлении 0,06 МПа и с помощью кнопки осуществить поджиг воздушно-ацетиленовой смеси.

11. Опустить гибкий капилляр в сосуд с дистиллированной водой, с помощью которого вода поступает через импактор в распылитель горелки.

12. Для установки режима работы установить переключатель «МАСШТАБ» значение 0900 (90% поглощения 1-Т), на переключателе «ВРЕМЯ» – 1 с.

13. Провести настройку нуля и калибровку прибора. Для этого нажать и отпустить клавишу «НУЛЬ». На дисплее после отработки цикла установится значение 0000. Нажать и отпустить клавишу «КАЛИБР». При этом при обработке на дисплее высветится значение 0900 (90% поглощения),

14. Нажать и отпустить клавишу «ИЗМ. НЕПР». При этом ААС перейдет в режим непрерывных измерений.

15. Отпустить кончик гибкого капилляра в раствор с известной концентрацией меди $C = 1$ мг/л, затем 2,5 мг/л, 5 мг/л и записать результат с дисплея в табл. 1.2.

16. Опустить кончик капилляра в исследуемый раствор и записать результат в табл. 1.2.

Обработка результатов измерений

Построить градуировочный график $1 - T = f(C)$ и по нему определить концентрация C_x в исследуемой пробе. Графический анализ линейной зависимости смотри в введении.

Таблица 1.2

$\lambda_{Cu} = 324,7$ нм	ЛПК=	$P_{O_2} =$	$U_{ФЭУ} =$	$P_{СН_2} =$
C , мг/л	1	2,5	5	C_x
$1 - T_\lambda$				

Контрольные вопросы

1. Роль и значение минеральных веществ в воде, почве и пище.
2. Как определяется частота и длина волны резонансного излучения (поглощения)?
3. О чем говорит закон Бугера–Бэра–Ламберта?
4. Дайте определение оптической плотности, коэффициента пропускания.
5. Что позволяет определять атомно-абсорбционная спектроскопия?
6. Каким образом можно осуществить атомизацию исследуемого образца?
7. В чем состоит структурная особенность спектрофотометра ААС?
8. Аналитический процесс связан с такими понятиями, как принцип, метод и методика. Дайте их определения.
9. Бывают ли абсолютно точные измерения, какие виды измерения Вы знаете?
10. Дайте определение абсолютной и относительной погрешности и как различают погрешности по их происхождению и способу оценки?
11. В чём заключается графический анализ зависимости измеряемых параметров?

Лабораторная работа № 2

Спектрофотометрическое определение Ni/Fe в сточных водах

Цель работы:

А. Определение Ni в водных растворах фотометрическим методом с помощью спектрометра СФ-2000.

Б. Определение железа в воде сульфосалициловым методом на спектрофотометре.

Прибор: спектрофотометр СФ-2000

Введение

Фотометрические методы анализа основаны на измерении поглощения светового излучения определенной длины волны в ближайшей УФ (200–400 нм) и видимой (400–750 нм) областях светопоглощающим веществом для определения концентрации растворов. Методы анализа, основанные на измерении поглощения излучения, называется *абсорбциометрией*. Для видимой области применяется термин *колориметрия*. Раздел абсорбциометрии, в котором измерение происходит на спектрофотометрах, называется *спектрофотометрией*.

Интенсивность светового потока, прошедшего через слой поглощающего вещества, будет уменьшаться в соответствии с *законом Бугера–Ламберта–Бера* в интегральной форме как в виде экспоненциальной функции $I_\lambda = I_{0\lambda} \exp(-a_\lambda \cdot C_j)$, так и с помощью показательной функции типа:

$$I_\lambda = I_{0\lambda} \cdot 10^{-l \sum_{j=1}^n a_j C_j}, \quad (2.1)$$

где I_λ , $I_{0\lambda}$ – интенсивности прошедшего через кювету и падающего на образец света, l – толщина образца; a_λ – показатель поглощения среды; a_j – удельный показатель поглощения j -го растворенного вещества ($a_\lambda = 2,303 a_{\lambda\lambda}$, концентрация которого C_j).

Отношение интенсивности прошедшего через образец излучения к интенсивности падающего называется пропусканием:

$$T_{\lambda} = \frac{I_{\lambda}}{I_{0\lambda}}.$$

Его часто выражают в долях единицы или в %.

Величина

$$D_{\lambda} = -\lg T_{\lambda} = -\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{0\lambda}} = \lg \frac{I_{0\lambda}}{I_{\lambda}} \quad (2.2)$$

называется *оптической плотностью*. Формулу (2.2) можно переписать в виде:

$$D_{\lambda} = l \sum_{i=1}^n a_{i\lambda} \cdot C_i, \quad (2.3)$$

что называется *уравнением Фирордта*. Следовательно, зависимость оптической плотности от концентрации раствора выражается прямой линией, выходящей из начала координат. В уравнение закона светопоглощения входит концентрация окрашенного (светопоглощающего вещества), поэтому одной из основных стадий фотометрического определения является превращение определяемого компонента в окрашенное соединение. Для этого обычно используют окислительно-восстановительные реакции и комплексообразования.

Спектрофотометрические методы широко используются для аналитических целей. Это обусловлено следующими обстоятельствами:

1. Наличием различных фотометрических методик анализа практически на все элементы периодической системы и многочисленные органические вещества.
2. Возможностью использовать относительно недорогую и общедоступную аппаратуру для проведения фотометрических определений с достаточной точностью.
3. Низкими пределами обнаружения до 10^{-6} %.

Сущность спектрофотометрического метода.

Фотометрическое определение Ni основано на образовании Ni с диметилглиоксимом в присутствии окислителей в щелочной среде растворимого в воде комплексного соединения коричневатого-красного цвета. Молярный коэффициент поглощения $1,5 \cdot 10^4$ при $\lambda = 540$ нм.

Фотометрическому определению Ni мешают цианиды, роданиды и большие количества органических веществ. Эти мешающие влияния устраняют предварительной обработкой проб азотной и серной кислотой. Мешают медь, железо, кобальт, хром, марганец. Их маскируют добавлением калий-натрий виннокислого или винной кислоты.

Метод фотометрического определения Fe^{+3} основан на образовании окрашенного комплекса ионов железа с салициловой кислотой. Необходимые реактивы: стандартный раствор железа 1 мг/мл (раствор А); сульфосалициловая кислота 20% -ный раствор; аммиак 25 %-ный раствор; соляная кислота 1:1.

В зависимости от рН раствора возможно образование трех комплексов различного состава, имеющих различную устойчивость и окраску: моно-фиолетовый, ди-красный, три-желтый. Устойчивость этих комплексов достаточна для использования в анализе, однако их выход зависит от рН раствора. Чем больше рН, тем больше анионов салициловой кислоты координируется вокруг железа. При рН 1,8–2,5 образуется комплексный катион FeSal^{+} , при рН 4–8 – FeSal^{2-} , а при рН 8–11,5 трисаликат железа FeSal^{3-} . При рН более 12 саликат железа разлагается. Салициловая кислота мало растворима в воде, поэтому в качестве реактива для фотометрического определения Fe^{+3} часто применяют сульфосалициловую кислоту. Характер образующихся соединений, их константы диссоциации, а следовательно, прочность комплексов сульфосалициловой кислоты приблизительно та же, что и для салициловой кислоты. Сульфосаликатный метод можно применять для определения железа в присутствии многих анионов, даже таких, как фосфаты, фториды и др. Так как более прочные комплексы образуются при более высоком рН, то и мешающее значение анионов значительно меньше сказывается при определении железа в виде дисаликата и, особенно, трисаликата. Сульфосалициловая кислота образует бесцветные комплексы с Al, Sn и некоторыми другими катионами. Поэтому в их присутствии добавляют избыток реактива. Измерения проводят на фотоколориметрах и спектрофотометрах. Концентрацию определяют методом градуировочного графика, добавок или стандартов.

Порядок выполнения работы

Приготовление необходимых реактивов

1. Стандартный раствор никеля с содержанием – 1 мг/мл (раствор А) взять у дежурного инженера.

2. Калий-натрий виннокислый – 25%-ный раствор.

Для приготовления 10 г раствора 2,5 г калий-натрий виннокислого растворяют в 7,5 г воды, если раствор мутный, его фильтруют.

3. Аммоний надсерноокислый – 15%-ный раствор.

Для приготовления 10 г раствора 1,5 г аммония надсерноокислого растворяют в 8,5 г воды, если раствор мутный, его фильтруют.

4. Гидроокись натрия – 5%-ный раствор.

Для приготовления 10 г раствора 0,5 г гидроокиси натрия растворяют в 9,5 г воды.

5. 1% раствор диметилглиоксима в 5%-ном растворе NaOH.

Для приготовления 10 г раствора 0,1 г диметилглиоксима растворяют в 9,9 г 5%-ном NaOH.

Построение градуировочного графика

Из стандартного раствора А, содержащего 1 мг Ni /мл готовят стандартный раствор Б, содержащий 0,01 мг Ni /мл. Для этого 1 мл стандартного раствора А помещают в мерную колбу на 100 мл и разбавляют водой до метки. Раствор перемешивают. В мерные колбы на 25 мл добавляют стандартный раствор Б в количестве 0, 1, 2, 3, 5 мл. В каждую колбу добавляют по 0,5 мл 25%-ный калий-натрий виннокислый и по 0,5 мл 5%-ной гидроокиси натрия. Растворы тщательно перемешивают. Затем добавляют по 0,5 мл 10%-ный аммония надсерноокислого. Растворы перемешивают. Добавляют по 0,5 мл 1%-ный раствор диметилглиоксима. Доводят водой до метки и перемешивают. Через 20–30 минут измеряют оптическую плотность градуировочных растворов при длине волны 540 нм на спектрофотометре СФ-2000 в соответствии с порядком проведения измерений.

Построить графическую зависимость $D = f(a)$, где D – оптическая плотность градуировочных растворов, a – количество Ni в градуировочных образцах, мг/мл. Она представляет собой прямую, выходящую из начала координат.

В случае определения железа 2,5 мл стандартного раствора А помещают в мерную колбу на 250 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. Полученный рабочий стандартный раствор содержит 0,01 мг Fe в мл (раствор Б). В мерные колбы на 50 мл вносят 0,4, 8, 12, 14, 16 мл раствора Б, что соответствует содержанию в них железа 0; 0,04; 0,08; 0,12; 0,14; 0,16 мг. В колбы последовательно приливают по 10 мл H_2O , 4 мл HCl 1:1, 4 мл раствора сульфосалициловой кислоты и после перемешивания 10 мл раствора аммиака охлаждают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность на спектрофотометре в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм, при длине волны 440 нм в соответствии с порядком проведения измерений, используя в качестве раствора сравнения стандартный образец с нулевым содержанием железа. По полученным данным строят градуировочный график в координатах $D=f(a)$, где a – содержание железа, мг, D – оптическая плотность раствора.

Проведение измерений на спектрофотометре СФ-2000

Включить компьютер и прибор (рис. 2.1), ждать 5 минут. Запустить программу управления спектрофотометром. Прогреть прибор не менее 20 мин. После запуска программа попросит зарегистрироваться. После регистрации возникнет меню выбора рода работы.

Выбрать пункт меню «Регистрация спектров поглощения». Появится основное окно управления процессом снятия спектра.

Все измерения сохраняются в специальном файле – архиве. Для лабораторных работ предусмотрен архив, имеющий название Student. Выбор его осуществляется нажатием клавиши F2.

Далее следует выбрать пункт меню «Выбор архива» и в появившемся списке выбрать архив Student.

Если такого архива в списке нет, то его следует создать, активировав пункт меню «Новый архив» при помощи клавиши F2. После того как прибор прогрелся в течение не менее 20 мин, он готов к работе. Исследуемые растворы следует залить в кюветы примерно на $\frac{3}{4}$ их объема и установить в кюветное отделение прибора. Кювета с раствором сравнения должна стоять в гнезде с номе-

ром 1, следующая в гнезде с номером 2 и т.д. Последней можно поставить кювету с исследуемым раствором измеряемого вещества неизвестной концентрации. **Внимание!** Кварцевые кюветы очень хрупки. С ними надо обращаться крайне осторожно. Брать руками их разрешается только за шершавые бока и *НИ В КОЕМ СЛУЧАЕ НЕ ЗА ПРОЗРАЧНЫЕ*. Пролитые капли растворов следует аккуратно снимать кусочками фильтровальной бумаги. *НИ В КОЕМ СЛУЧАЕ НЕ ТЕРЕТЬ* бока кюветы. Перед и после измерений кюветы аккуратно укладывать на специально подложенный лист фильтровальной бумаги. Закрыть крышку кюветного отделения. Далее следует проконтролировать рабочие параметры прибора.

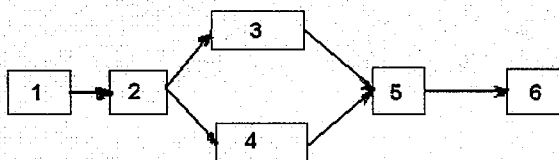
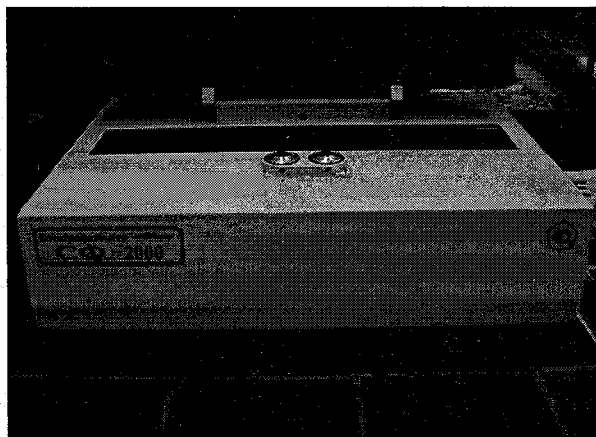


Рис. 2.1 Спектрофотометр СФ-2000 и блок схема фотометра:
 1 – источник излучения; 2 – монохроматор; 3 и 4 – кюветы сравнения
 с растворителем и с измерительной пробой; 5 – приёмник излучения;
 6 – регистрация на компьютере

Измеряемая величина – интенсивность (I), количество циклов – 3, сглаживание – слабое, УФ лампа и видимого света – вклю-

чены. Значки $\checkmark$ должны стоять против всех номеров гнезд кюветного отделения, где установлены кюветы с растворами. После того как убедились в правильности настроек, нажимаем F4 и в выпавшем меню, выбираем режим измерения – все образцы (т. е. измерить образцы по очереди во всех указанных гнездах).

Далее придется подождать 5–6 мин, пока прибор будет снимать спектры на участке 200–1000 нм. Как только измерения будут выполнены, система отразит это в столбце статуса в правой части окна программы.

Начинать работу со снятыми спектрами следует с нажатия клавиши F3 и выбрать – *Просмотр графика*. Результат этого выбора Вы увидите на экране монитора (рис. 2.2).

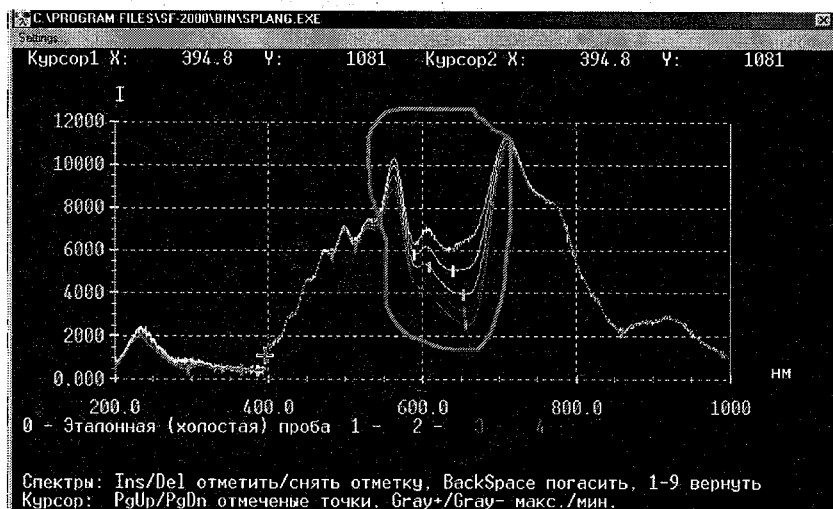


Рис. 2.2. Спектры исследуемых образцов после нажатия кнопки F3

Для аналитических целей нас интересует область спектра, указанная на рисунке. Следует записать область длин волн и область интенсивностей, ограничивающую этот участок, и увеличить график до этих границ. Для этого следует выйти из режима просмотра графика, нажав клавишу ESC и установить нужные границы.

Щёлкнув клавишей мыши при подведении курсора соответствующий параметр $X_{\min}$, $X_{\max}$, $Y_{\min}$, $Y_{\max}$, введите соответствующие

числа и нажмите на клавишу Enter. Далее снова нажать F3 (Просмотр графика) – увидите нужную область увеличенной.

Далее следует при помощи стрелочных клавиш передвинуть курсор в область максимума поглощения (на заданной длине волны) одного из образцов, как показано на рис. 2.2, и сделать отчет интенсивности I_i . Затем передвинуть курсор к линии следующего образца и проделать то же самое. Интенсивности I_0 чистого растворителя и I_x исследуемого раствора также снимаются и заносятся в таблицу. Далее строится калибровочная прямая, в координатах $D_i = \ln(I_0/I_i) \approx m_i$, где D_i – оптическая плотность, m_i – масса измеряемого вещества, внесенного в каждый калибровочный раствор. После этого по измеренной интенсивности I_x определяется величина D_x и по графику количество вещества m_x в исследуемой пробе и его концентрация $c_x = m_x/V_x$, где V_x – объем пробы исследуемого раствора.

Далее клавишами <Esc> выйти из режима показа графиков и распечатать график при помощи клавиши F5.

После этого можно при помощи клавиши <Esc> выйти из программы.

Анализ контрольного раствора Ni

Получают пробу у дежурного инженера. В мерную колбу на 25 мл берут аликвоту 2 мл. Ход анализа аналогичен анализу стандартных образцов. Определяют оптическую плотность контрольного образца и по графику находят содержание никеля в аликвоте. Рассчитывают концентрацию C никеля (мг/л) в исследуемом растворе по формуле:

$$C = a \cdot 1000 / v, \quad (2.4)$$

где a – количество Ni, найденного по градуировочному графику, мг; v – объем аликвоты, мл.

Определение концентрации железа методом ограничивающих растворов

Анализ исследуемого раствора железа

У дежурного инженера получают задание. 8–15 мл исследуемого раствора помещают в мерную колбу на 50 мл, приливают 4 мл HCl 1:1, 4 мл раствора сульфосалициловой кислоты и после перемешивания 10 мл раствора аммиака охлаждают и доводят

объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность на спектрофотометре в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 440 нм. По градуировочному графику определяют содержание железа. Концентрацию железа в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$C_{Fe} = \frac{1000 \cdot a}{V}, \quad (2.5)$$

где C_{Fe} – концентрация железа, мг/л; V – аликвота исследуемого раствора, мл.

При проведении рутинных анализов часто используют *метод ограничивающих растворов*: приготавливают два стандартных раствора с концентрациями C_1 и C_2 так, чтобы оптическая плотность первого из них D_1 была бы меньше оптической плотности D_x , а оптическая плотность D_2 второго стандартного раствора была бы, наоборот, больше, чем D_x .

Неизвестную концентрацию определяют по формуле:

$$C_x = C_1 + (C_2 - C_1)(D_x - D_1)/(D_2 - D_1). \quad (2.6)$$

Метод требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

Для приготовления первого стандартного раствора с концентрацией C_1 в мерную колбу на 50 мл вносят 8 мл стандартного раствора Б, а для приготовления второго стандартного раствора – 14 мл стандартного раствора Б, что соответствует 0,08 мг и 0,14 мг железа. В колбы приливают по 10 мл H_2O , 4мл HCl 1:1, 4 мл раствора сульфосалициловой кислоты и после перемешивания 10 мл раствора аммиака, охлаждают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 440 нм в соответствии с порядком проведения измерений. Рассчитывают концентрацию стандартных растворов C_1 и C_2 по формуле:

$$C = 1000 \cdot a / V, \quad (2.7)$$

где C – концентрация стандартного раствора, мг/л, a – содержание железа, мг, V – объем мерной колбы, мл. 10 мл исследуемого рас-

твора помещают в мерную колбу на 50 мл, приливают 4 мл HCl 1:1, 4 мл раствора сульфосалициловой кислоты и после перемешивания 10 мл раствора аммиака, охлаждают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность на спектрофотометре в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Рассчитывают концентрацию железа по формуле или с использованием графика (см. введение).

Конечные результаты записать с учётом доверительной погрешности измерений.

Контрольные вопросы

1. В чем суть фотометрических методов?
2. Какому диапазону длин волн соответствуют УФ и видимый участки электромагнитного спектра?
3. Сформулируйте основной закон светопоглощения.
4. Как определяется оптическая плотность и уравнение Фирордта?
5. Какова роль пробоподготовки и приготовления стандартных растворов?
6. Перечислите основные причины погрешностей в спектрофотометрии.
7. Перечислите основные достоинства спектрофотометрических методов.
8. Из каких узлов состоит спектрофотометр?
9. Для чего используется сульфосалициловая кислота при определении железа спектрофотометрическим методом?

Лабораторная работа № 3

Определение органических соединений в воде методом ИК спектроскопии

Цель работы: определение содержания трибутилфосфата в водных растворах методом ИК спектроскопии по характеристической частоте группы $P = 0$

Прибор: ИК Фурье-спектрометр ФСМ-1201

Введение

Инфракрасная ИК спектроскопия исследует колебательные и вращательные переходы в молекулах, используя спектры испускания, поглощения и отражения. *ИК спектроскопией* называется метод анализа химических соединений, при котором поглощается электромагнитное излучение в инфракрасной области, т.е. при волновых числах $\nu' = 1/\lambda$ от 5000 до 200 см^{-1} .

Молекула состоит из одинаковых или различных атомов, соединенных между собой химическими связями, являющимися носителями его основных химических и физических свойств. Химические связи обусловлены взаимодействием внешних, валентных электронов атомов. Наиболее часто в молекулах встречаются два типа связи: ионная и ковалентная.

Энергия молекулы: $E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}}$, где $E_{\text{эл}}$ (1–10 эВ) – энергия движения электронов относительно ядра, $E_{\text{кол}}$ (10^{-2} – 10^{-1} эВ) – энергия колебаний ядер, $E_{\text{вращ}}$ (10^{-5} – 10^{-3} эВ) – энергия вращения ядер, в результате которых периодически изменяется ориентация молекулы в пространстве.

Поглощаемая энергия обуславливает переходы между вращательными и колебательными уровнями молекул. Им соответствуют полосы поглощения в ИК спектре. Определенные полосы поглощения связаны с колебанием отдельных атомов или групп атомов. Их называют характеристическими. Например, в спектрах всех молекул содержащих С-Н связь имеется частота в области 2800–3000 см^{-1} , связь С-Н характеризуется частотой 1650 см^{-1} .

Характеристические частоты используют для проведения качественного анализа.

Анализ ИК спектров позволяет проводить идентификацию молекул, получать качественную структурную информацию о строении, конфигурации и конформации молекул, анализировать смеси количественно.

Образцы пробы могут находиться в газообразном, жидком, растворенном или суспендированном состоянии в специальных, прозрачных для инфракрасных лучей кюветах на основе KBr, CsI и др или в твердой матрице – в таблетках, вазелиновом масле или пленке, которые не должны иметь полос поглощения в исследуемом спектральном интервале.

Закон Бугера–Бера–Ламберта может быть представлен как в виде экспоненциальной функции $S_\lambda = S_{0\lambda} \exp(-a_\lambda' C l)$, так и с помощью показательной функции типа:

$$S_\lambda = S_{0\lambda} \cdot 10^{-l \sum_{j=1}^n a_j C_j} \quad (3.1)$$

Величина S_λ и $S_{0\lambda}$ – интенсивность прошедшего через образец и падающего на него излучения, l – толщина образца, a_λ' – показатель поглощения среды, a_j – удельный показатель поглощения j -го растворенного вещества ($a_\lambda' = 2.303 a_\lambda$), концентрация которого C_j .

Отношение интенсивности излучения прошедшего через образец к интенсивности падающего называется *пропусканием*: $T = S_\lambda / S_{0\lambda}$, а величина

$$D_\lambda = -\lg T_\lambda = -\lg \frac{S_\lambda}{S_{0\lambda}} \quad (3.2)$$

называется *оптической плотностью*.

Формулу (3.2) можно переписать в виде

$$D_\lambda = l \sum_{i=1}^n a_{i\lambda} \cdot C_i, \quad (3.3)$$

т.е. оптическая плотность есть величина аддитивная для многокомпонентных растворов.

Зависимость или график зависимости любой из величин a , T , $1/T$, D от длины волны λ или от частоты ν или от волнового числа

$1/\lambda$ называют *спектром поглощения*, в дальнейшем просто спектром. По положению полос поглощения можно судить о строении вещества, фрагментах, входящих в его молекулу. Особенно информативными являются спектры в ИК области (0,75–25 мкм). Спектры в ультрафиолетовой УФ (180–400 нм) и видимой областях В.О. (400–750 нм) несут информацию о структуре молекулы. Самое простое правило таково: чем больше порядок связи и чем длиннее сопряжение, тем больше длина волны, при которой поглощаются молекулы.

Описание Фурье-спектрометра

Фурье-спектрометры относятся к многоканальным спектральным приборам селективной модуляции.

Метод оптической спектроскопии, при котором получение спектра происходит в две стадии: регистрация *интерферограммы* исследуемого излучения с последующим *вычислением* его спектра с помощью *Фурье-преобразования*, получил название Фурье-спектроскопии.

Наиболее эффективно использование Фурье-спектрометров при исследовании протяженных спектров малой интенсивности в *инфракрасном диапазоне* и при решении спектрально-аналитических задач, требующих высокого разрешения.

В отличие от УФ и видимого диапазонов тепловое излучение с непрерывным спектром в ИК диапазоне характеризуется низкой интенсивностью. В классической дисперсионной спектроскопии для достижения требуемого разрешения необходимо использовать такие узкие спектральные щели, которые существенно ограничивают мощность регистрируемого светового потока. Поэтому дифракционные ИК спектрометры имеют ограниченные возможности для исследования молекулярных спектров в силу своей низкой производительности, практически не приспособлены для проведения массовых измерений, что необходимо в экологическом мониторинге.

Идея использования двухлучевого интерферометра для исследования спектров была сформулирована в начале XX в. А. Майкельсоном, однако ее практическое осуществление началось в конце 40-х годов П. Жакино. К 1970 г. Оформились основные идеи, положенные в основу конструкции высокопроизводительного промышленного Фурье-спектрометра для среднего ИК диапа-

зона (обычно $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$), а в настоящее время, благодаря своим преимуществам, Фурье-спектрометры все более вытесняют дифракционные приборы.

Основным элементом оптической схемы Фурье-спектрометра является двухлучевой интерферометр Майкельсона, состоящий из полупрозрачного светоделителя и двух плоских зеркал. Фурье-спектрометр позволяет получать информацию о спектральном составе ИК излучения и, следовательно, об оптических свойствах исследуемых образцов.

Схема получения спектров показана на рис. 3.1. Излучение от излучателя падает на полупрозрачную поверхность светоделителя и расщепляется на два пучка. После отражения от соответствующих зеркал интерферометра излучение двух пучков складывается на светоделителе и направляется на детектор, преобразующий его в электрический сигнал. Если одно из зеркал двухлучевого интерферометра Майкельсона перемещать, то оптический путь для соответствующего пучка будет изменяться и в точке приема интенсивность излучения будет меняться вследствие интерференции пучков, отражающихся от подвижного и неподвижного зеркала.

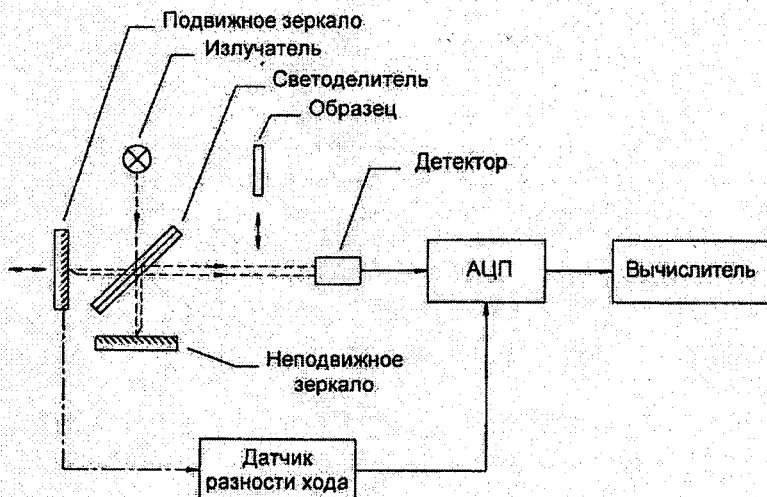


Рис. 3.1. Блок-схема Фурье-спектрометра.

Зависимость регистрируемого сигнала $I(x)$ от оптической разности хода пучков в интерферометре x называется *интерферограммой*. Максимум сигнала интерферограммы соответствует нулевой разности хода, так как в этом случае все спектральные составляющие излучения пучков приходят в точку приема в фазе. Интерферограмма содержит информацию о спектральном составе излучения. Спектр интенсивности $S(\sigma)$ получается с помощью обратного Фурье-преобразования интерферограммы:

$$S(\sigma) = 2 \int_0^{x_{\max}} \left[I(x) - \frac{1}{2} I(0) \right] \exp(i2\pi\sigma x) dx,$$

где σ — волновое число, $x_{\max}$ — максимальная оптическая разность хода. Спектр интенсивности зависит от спектра излучателя, спектральных характеристик элементов оптической схемы Фурье-спектрометра и детектора.

Спектр пропускания рассчитывается как отношение спектра интенсивности излучения, прошедшего через образец $S(\sigma)$, к спектру интенсивности излучения, падающего на образец $S_0(\sigma)$:

$$T(\sigma) = \frac{S(\sigma)}{S_0(\sigma)}$$

и является характеристикой, зависящей только от свойств исследуемого образца (пропускание обычно выражают в %). Из величины пропускания можно определить оптическую плотность:

$$D(\sigma) = -\log T(\sigma).$$

В химических приложениях оптическую плотность обычно рассчитывают как десятичный логарифм, в физических — как натуральный.

Если выполняется закон Бутера–Ламберта–Бера, то из величины пропускания может быть рассчитан показатель (коэффициент) поглощения α из соотношения

$$T(\sigma) = \exp(-\alpha d).$$

Для образца в виде плоскопараллельной пластины, материал которой отличается от окружающей среды по коэффициенту преломления, показатель поглощения рассчитывают из соотношения, учитывающего многократные отражения от поверхностей образца:

$$T = \frac{(1 - R^2) \exp(-ad)}{1 - R^2 \exp(-2ad)},$$

где R – коэффициент отражения от поверхности образца.

В состав Фурье-спектрометра входят оптический блок и система обработки данных. Оптический блок включает: модуль интерферометра; камеру объектива; кюветное отделение; камеру детектора. В состав системы обработки данных входят: персональный компьютер; принтер.

Конструкция Фурье-спектрометра

Общий вид Фурье-спектрометра показан на рис. 3.2.

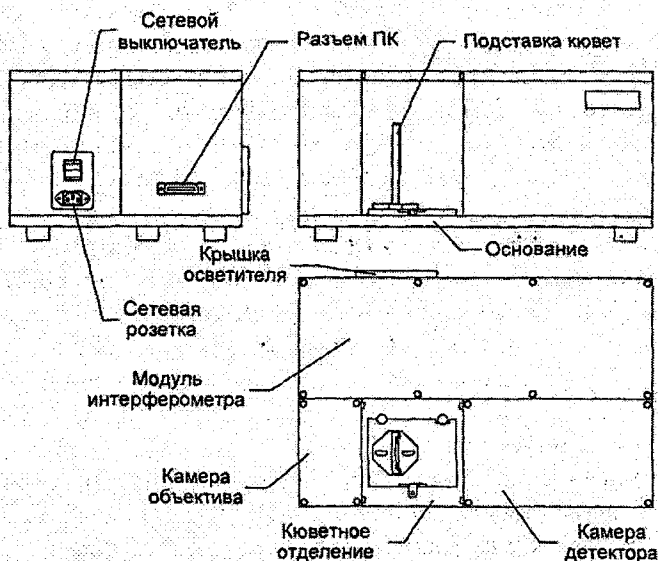


Рис. 3.2. Общий вид спектрометра.

Оптический блок спектрометра состоит из герметичного модуля интерферометра, кюветного отделения и камеры детектора. Модуль интерферометра включает осветитель с ИК излучателем, двухлучевой интерферометр Майкельсона, блок управления спектрометром и блок питания. Для передачи ИК излучения в стенках герметичных модулей имеются окна, прозрачные в ИК области спектра. Камера модуля интерферометра может быть снабжена вентилями для подсоединения системы продувки сухим инертным газом. Продувка камер инертным газом или их осушка с помощью силикагеля позволяет существенным образом уменьшить влияние углекислого газа и паров воды, находящихся в воздухе, на результаты измерения спектров.

Параллельное перемещение подвижного зеркала интерферометра обеспечивается использованием прецизионного подшипника скольжения и осуществляется с помощью линейного электродвигателя. Для точного отсчета оптической разности хода имеется вспомогательный референтный канал, использующий в качестве источника гелий-неоновый лазер, излучение которого регистрируется после прохождения через тот же интерферометр. Поскольку длина волны излучения гелий-неонового лазера составляет $\lambda_0 = 0,6328$ мкм, референтный сигнал представляет собой серию импульсов, соответствующих изменению оптической разности хода на $\lambda_0/2 = 0,3164$ мкм. Импульсы референтного канала используются для запуска аналого-цифрового преобразователя (АЦП).

В кюветном отделении имеется возможность устанавливать исследуемые образцы, в том числе газовые и жидкостные кюветы.

Для регистрации сигнала используется неселективный пироэлектрический ИК детектор, который размещен в модуле детектора, установленном в соответствующей камере. Сигнал детектора усиливается усилителем с программируемым коэффициентом усиления и подается на вход АЦП, запуск которого осуществляется импульсами от референтного канала.

Для управления процессом получения интерферограммы и обработки полученных данных спектрометр сопряжен с IBM совместимым ПК. Сопряжение осуществляется с помощью параллельного порта.

Порядок выполнения работы

Приготовление стандартных растворов

Получить у дежурного инженера колбу с исследуемым раствором ТБФ в воде. Поскольку в ИК спектроскопии для изготовления кювет используют материалы очень чувствительные к присутствию влаги, то содержащиеся в пробе органические соединения предварительно необходимо проэкстрагировать их в органическую фазу. Для экстракции применяют четыреххлористый углерод – CCl_4 . Для приготовления стандартных растворов берут дополнительно 3 конические колбы на 100 мл. Наливают в них примерно по 50 мл дистиллированной воды и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001г. Затем вносят в них пипеткой навески чистого ТБФ (в первую колбу – 1 каплю; во вторую – 3 капли; в третью – 5 капель) и снова взвешивают на аналитических весах. Колбу с исследуемым раствором тоже взвешивают. Во все 4 колбы (с калибровочными и с исследуемым растворами) вносят 5–6 мл четыреххлористого углерода (CCl_4) и взвешивают на технических весах с точностью до 0,01г. Результаты взвешивания заносят в табл. 3.1.

Таблица 3. 1

Результаты взвешивания образцов

Параметр	Образец			
	№ 1	№ 2	№ 3	Исследуемая проба
Масса колбы с водой, m_1 , г				
Масса колбы с навеской ТБФ, m_2 , г				
Масса колбы после добавления CCl_4 , m_3 , г				

Колбы встряхивают в течение 3-х минут, дают отстояться примерно в течение 10 минут для разделения раствора на органическую и водную фазы. Сливают сверху лишнюю воду и шприцем отбирают пробу органической фазы, *стараясь при этом не захватить водную фазу*, так как вода вызывает порчу стекол жидкостных кювет. Перед заливкой пробы в кювету ее необходимо очистить от следов воды. Поэтому каждая проба переносится в чистую, сухую колбочку, туда же добавляется на кончике шпателя не-

большое количество порошкообразного, безводного CaCl_2 . Жидкость осторожно встряхивается в течение 5 мин. Затем жидкость отстаивается и далее 1 мл пробы осторожно шприцем переносят в кювету. Кювету заполняют до выпускных отверстий окошек. Лишнюю жидкость убирают фильтровальной бумагой. Кювету сравнения заполняют чистым четыреххлористым углеродом.

Снятие ИК спектра

Включить компьютер и спектрометр. Прогреть прибор не менее 30 мин. Если программа Фурье-спектрометра не запущена, запустить ее. При этом система попросит зарегистрировать пользователя. Ввести имя пользователя (напр. «Студент»). После регистрации программа выведет главное управляющее окно, см. рис. 3.3.

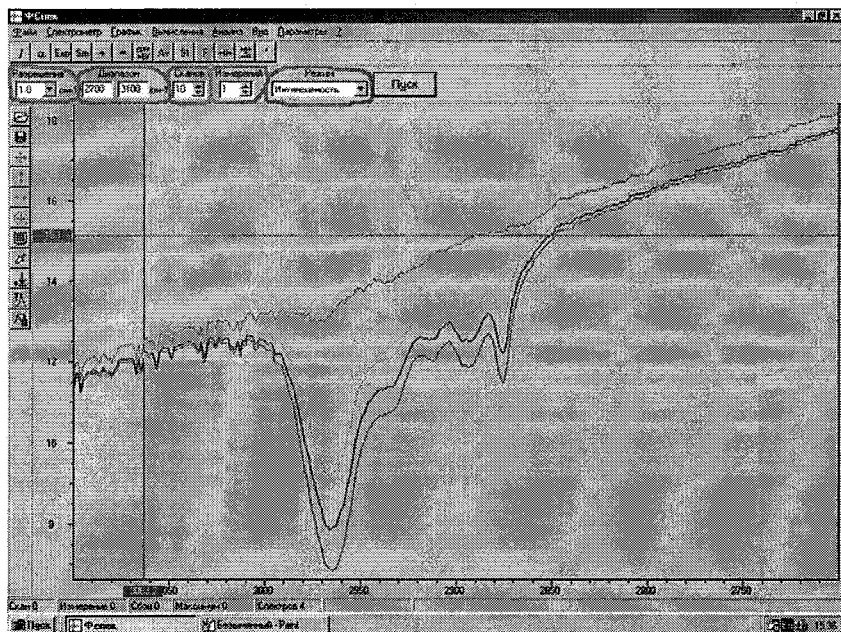


Рис. 3.3. Главное управляющее окно на экране монитора

Далее скорректировать основные настройки (выделены красным), если это необходимо. Разрешение установить не более 1 см^{-1} . Диапазон сканируемых длин волн – $2700\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$, сканов – 10, измерений – 1. Режим измерений – интенсивность.

Начинать измерения нужно с раствора сравнения, содержащего только чистый растворитель. Жидкие субстанции вносятся в прибор в специальных кюветах.

Внимание! Стекла кювет изготовлены из кристалла KBr — вещества прозрачного в ИК области, но имеющего малую твердость и легко растворимого в воде. Поэтому с кюветами необходимо обращаться крайне осторожно, не прикасаться к стеклам руками, предохранять от царапин. Защищать от влаги, попадание воды на стекла кюветы вызывает помутнение и порчу ее.

Кювету аккуратно с помощью шприца промыть чистым растворителем, далее полностью заполнить растворителем, избегая образования воздушных пузырей.

Внимание! Поскольку игла шприца твердая и острая, ей легко повредить поверхность стекла кюветы. Поэтому при заливке жидкости в отверстие нельзя нажимать иглой на основание тонкого отверстия кюветы.

Заткнуть отверстия пробками и установить в кюветодержатель прибора. Закрывать кюветное отделение и активировать кнопку «Пуск» на экране программы с помощью мыши или клавиатуры. Немедленно начинается сканирование. После того, как оно будет выполнено, программа выведет спектр на экран и попросит назвать его. Название выбирается в соответствии с составом образца и возможно, режимом измерения. Его также, вместе с необходимыми пояснениями заносят в протокол.

Таким же образом снимают спектры калибровочных образцов, заливая их в кювету в порядке возрастания концентраций определяемого вещества. После этого кювету несколько раз промывают чистым растворителем и измеряют спектр задачи — раствора с неизвестной концентрацией, полученного у дежурного инженера. Заканчивают работу с кюветой, снова промывая ее чистым растворителем несколько раз из чистого шприца, продувают сухим воздухом с помощью резиновой груши и упаковывают в специальный контейнер.

Для количественного анализа необходимо найти оптические плотности растворов на длине волны соответствующей максимуму поглощения:

$$D_i = Ln\left(\frac{S_0}{S_i}\right),$$

где S_0 – интенсивность света, прошедшего через кювету с раствором сравнения, S_i – интенсивность света, прошедшего через кювету, содержащую i исследуемый раствор. Программа Фурье-спектрометра позволяет производить математическую обработку снятых спектров. В частности, она позволяет делить соответственные точки спектров одна на другую в любых сочетаниях. Для этого необходимо активировать кнопку «/» верхней панели инструментов программы, см. рис. 3.4.

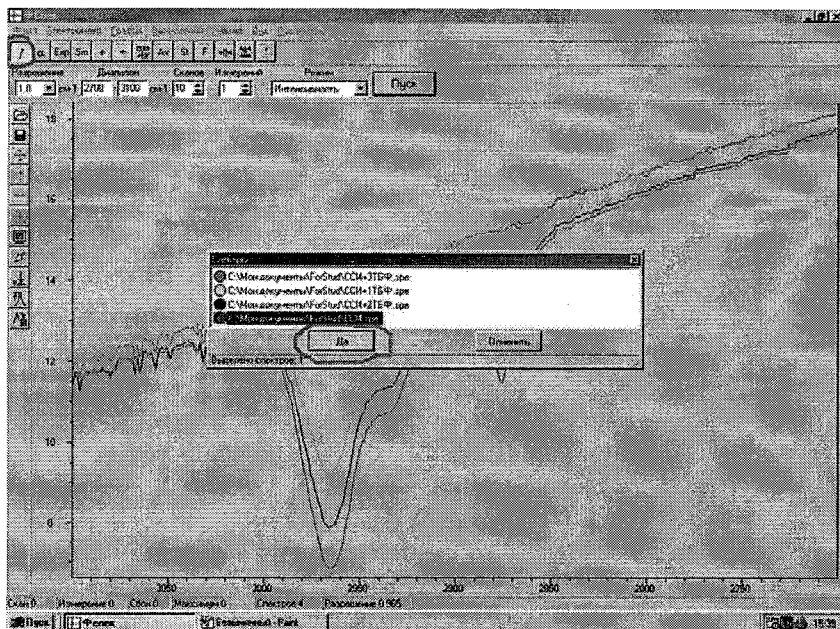


Рис. 3.4. Окно в котором можно производить математическую обработку снятых спектров

При этом появится окно выбора числителя и знаменателя со списком всех имеющихся графиков. В качестве числителя выбрать раствор сравнения, активировать кнопку «Да». В качестве знаменателя выбрать спектр раствора с самой малой концентрацией исследуемого вещества и снова активировать кнопку «Да». Прежде чем продолжать, хорошо убедиться, что выставлена галочка «Результат в новую ячейку», см. рис. 3.5.

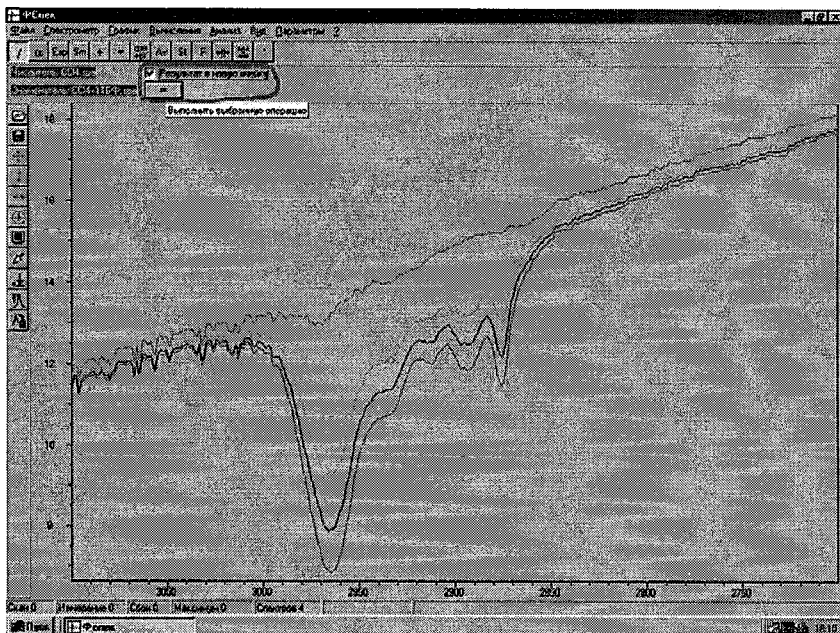


Рис. 3.5. Окно выбора числителя и знаменателя со списком всех имеющихся графиков

В противном случае результат заместит один из графиков спектра. Если галочка выставлена, результатом будет дополнительный график. Убедившись, что все в порядке, можно активировать кнопку « $\Rightarrow$ » на верхней панели инструментов. Появится график отношения интенсивностей S_0/S_i . Его можно увидеть в нижней части поля графиков, прокрутив бегунок вниз.

Проделать то же самое со всеми спектрами калибровочных образцов и задачи. Сдвинув бегунок графика вниз, можно увидеть результат, см. рис. 3.6.

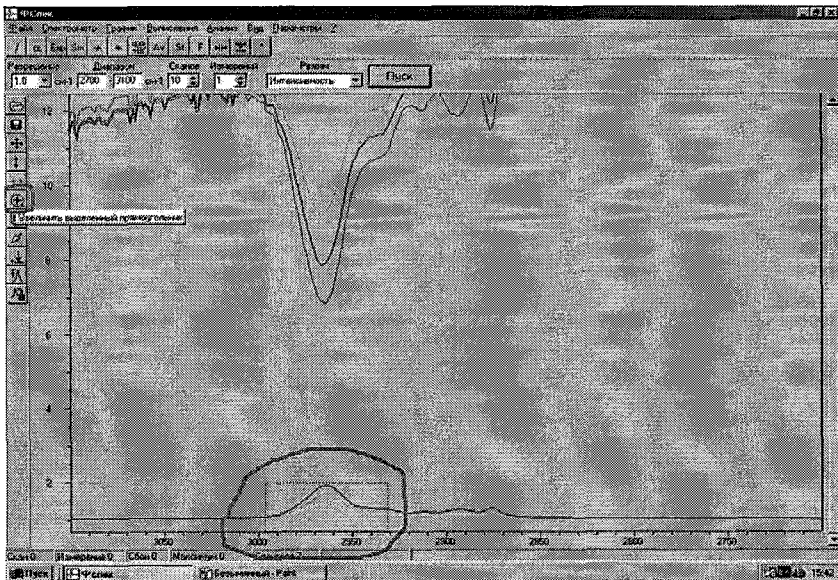


Рис. 3.6. Окно с результатами вычислений S_0/S_r .

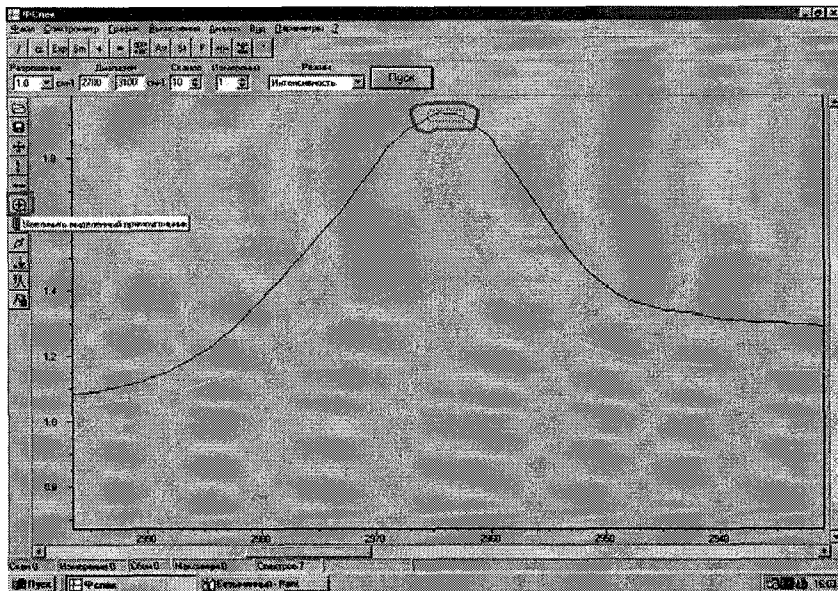


Рис. 3.7. Как увеличить масштаб графика

Чтобы увеличить масштаб графика, выделите мышью указанную прямоугольную область и нажмите кнопку «+» на панели инструментов программы. Результат увидим, как на рис. 3.7.

Для достижения максимальной точности отчета, процедуру увеличения масштаба необходимо повторить, выделив мышью область максимума для верхнего графика. Результат см. ниже на рис. 3.8.

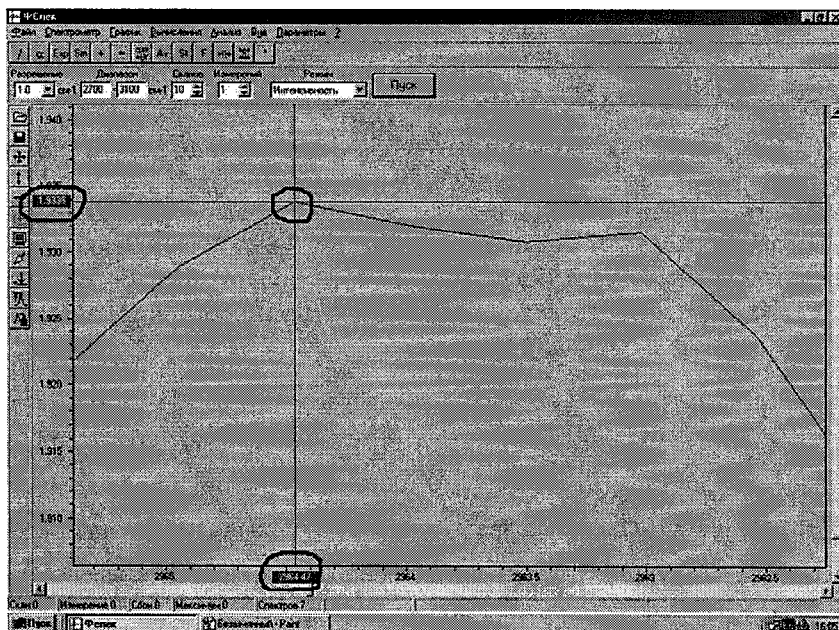


Рис. 3.8. Снятие значений по абсциссе и ординате

Подведите указатель мыши к точке максимума и запишите соответствующие значения отношения интенсивностей и волнового числа. Сдвигая бегунок графика вниз и выбирая максимумы остальных графиков, получите значение отношения интенсивностей для максимума поглощения остальных калибровочных растворов и задач для того же волнового числа.

Полученные графики содержатся только в оперативной памяти программы, если предполагается дальнейшая работа, их можно сохранить по очереди, один за другим, активируя пункт меню «Файл». Программа выведет список всех имеющихся в оперативной памяти графиков, необходимо выбрать один из них и в

ответ на запрос об имени и месте сохранения графика ввести необходимые данные.

К сожалению, программа Фурье-спектрометра не позволяет прологарифмировать найденные значения, поэтому дальнейшие вычисления необходимо проводить вручную. Выключение производится кнопкой на боковой панели прибора.

Обработка результатов измерений

Концентрацию ТБФ в органической фазе для каждого градуировочного раствора рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m_3 - m_2}, \quad (3.4)$$

где C – концентрация ТБФ в органической фазе, %; m_1 – масса колбы с водой, г; m_2 – масса колбы с навеской ТБФ, г; m_3 – масса колбы после добавления CCl_4 , г.

Далее рассчитывают абсолютные погрешности определения концентрации ТБФ по формуле:

$$\Delta C = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta m_a}{m_2 - m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_t}{m_3 - m_2}\right)^2}, \quad (3.5)$$

где $\Delta m_a = 0,0001$, г – погрешность измерения массы на аналитических весах; $\Delta m_t = 0,01$, г – погрешность измерения массы на технических весах;

Результаты заносят в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Обработка результатов измерений

Параметр		Образец				
		N (чистый растворитель)	№1	№2	№3	Исследуемая проба
ТБФ в органической фазе, %	Величина		C_1	C_2	C_3	C_x
	Абсолютная погрешность					

Интенсивность пропускания, отн. ед.	Величина	I_0	I_1	I_2	I_3	I_x
	Абсолютная погрешность	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Оптическая плотность Растворов ТБФ	Величина		D_1	D_2	D_3	D_x

Построение калибровочного графика

Оптическую плотность раствора (D) можно рассчитать по формуле:

$$D_{i\lambda} = \ln \left(\frac{S_{0\lambda}}{S_{i\lambda}} \right) = a l C \quad (3.6)$$

путём снятия ординат $S_{0\lambda}$ и $S_{i\lambda}$ для соответствующей аналитической длины волны с экрана монитора компьютера.

Результаты расчетов для калибровочных образцов и для исследуемого раствора также заносят в табл. 3.2.

Построение калибровочной прямой $D = f(C)$ начинают с нанесения на график полученных экспериментальных точек. При этом на график также наносят значения интервалов погрешностей, откладывая от каждой точки (справа и слева) отрезки, соответствующие погрешностям концентраций и вверх и вниз погрешности оптической плотности (см. рис. 3.9).

Кроме того, на график наносят центр тяжести массива калибровочных точек. Координаты центра тяжести рассчитывают как средние арифметические ординат и абсцисс:

$$C_{cp} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1, N} C_i, \quad D_{cp} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1, N} D_i,$$

где N – количество калибровочных точек.

Калибровочную прямую проводят через начало координат и центр тяжести.

Зависимость оптической плотности растворов ТБФ в CCl_4 от концентрации ТБФ

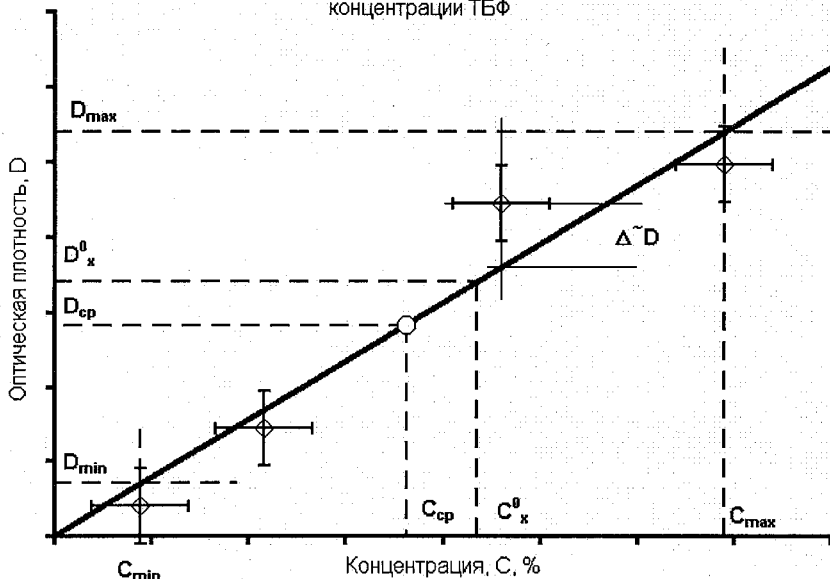


Рис. 3.9. Схема графической обработки результатов измерений.

Далее определяют наклон кривой по формуле:

$$k = \frac{D_{\max} - D_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}} \quad (3.7)$$

и абсолютную погрешность наклона:

$$\Delta k = \left| \frac{2 \cdot \Delta \sim D}{C_{\max} - C_{\min}} \right|, \quad (3.8)$$

где значения параметров $D_{\max}$, $D_{\min}$, $C_{\max}$, $C_{\min}$, $\Delta \sim D$ снимаются с графика (см. рис. 3.9). При этом величина $\Delta \sim D$ рассчитывается по точке, которая имеет наибольшее отклонение по вертикали от проведенной калибровочной прямой (если калибровочная прямая проходит не через все кресты погрешностей — случайная составляющая погрешности больше приборной). В случае если прямая проходит через все кресты погрешностей (приборная составляющая

щая погрешности больше случайной), в качестве ΔD берется абсолютная погрешность оптической плотности в точке графика, ближайшей к центру тяжести.

Далее из известного значения оптической плотности анализируемого раствора D_x^0 по калибровочному графику находят концентрацию ТБФ в органической фазе C_x^0 . Абсолютную погрешность концентрации находят по формуле:

$$\Delta C_x^0 = C_x^0 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta D_x^0}{D_x^0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2}, \quad (3.9)$$

где значения оптической плотности и ее абсолютной погрешности берутся табл. 2.2, а наклон калибровочной кривой и его погрешность посчитаны ранее.

Содержание ТБФ (%) в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{ТБФ}} = \frac{C_x^0 \cdot b}{g}, \quad (3.10)$$

где C_x^0 – содержание ТБФ, найденное по графику, %; b – вес CCl_4 , взятого для экстракции, г; g – вес исследуемого образца, г (данные взять у дежурного инженера).

Абсолютную погрешность содержания ТБФ в исследуемом растворе находят по формуле:

$$\Delta C_{\text{ТБФ}} = C_{\text{ТБФ}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta C_x^0}{C_x^0}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{b}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{g}\right)^2}, \quad (3.11)$$

где 0,01 – абсолютная погрешность взвешивания на технических весах воды и четыреххлористого углерода.

Рассчитанную погрешность округляют до одной значащей цифры, а концентрацию округляют до того же количества значащих цифр, что и погрешность, записывают результат в нормализованной форме:

$$C_{\text{ТБФ}} = (0,xx \pm 0,0x) \cdot 10^x, \%$$

Контрольные вопросы

1. Назовите основные особенности ИК спектров?
2. В каких координатах строят ИК спектры?
3. Какие частоты называют характеристическими?
4. Что можно определить с помощью ИК спектроскопии?
5. Из каких основных узлов состоят Фурье-спектрометры?
6. Почему нельзя проводить измерение непосредственно водных растворов?
7. Что понимается под интерферограммой и как она получается с помощью интерферометра Майкельсона?
8. Как получается спектр интенсивности $S(\sigma)$ из интерферограммы?
9. В чём суть графического метода обработки результатов измерений?

Лабораторная работа № 4

Определение тяжелых металлов в почве на сорбенте рентгенофлуоресцентным методом на Спектроскане

Цель работы: определение содержания тяжелых металлов на сорбенте, используемом для очистки сточных вод от тяжелых металлов рентгенофлуоресцентным методом

Прибор: Спектроскан.

Введение

Люминесценцией называется излучение, избыточное над тепловым излучением тела при той же температуре и имеющее длительность более 10^{-10} с. Это излучение может быть вызвано бомбардировкой вещества электронами и другими заряженными частицами, пропусканием через вещество электрического тока (нетепловое действие), освещением вещества видимым светом, рентгеновыми и гамма-лучами, а также некоторыми химическими реакциями в веществе. Люминесценция связана с переходом излучающих свет атомов, молекул и ионов в возбужденное состояние, с последующим их возвращением в нормальное состояние, сопровождаемое испусканием света на больших длинах волн. Люминесценция, которая сразу прекращается после действия возбудителя свечения, называется *флуоресценцией*. Люминесценция с длительным послесвечением называется *фосфоресценцией*. Наряду с ними различают фотолюминесценцию, катодолюминесценцию, электролюминесценцию, хемилюминесценцию, сонолюминесценцию.

Описание прибора Спектроскан

Рентгенофлуоресцентный метод анализа применяется для определения содержания химических элементов в различных веществах, находящихся в твердом, порошкообразном и растворенном состояниях. Принцип метода заключается в следующем: исследуемый образец облучается электромагнитным излучением при помощи острофокусной маломощной рентгеновской трубки (3).

Тормозное рентгеновское излучение есть результат торможения электронов из катода в аноде массивного электрода рентгеновской трубки и характеризуется сплошным спектром в диапазоне 1–2000Å. Использование кристалл-анализатора (6) (подобно дифракционной решётке) позволяет выделять линейчатый рентгеновский спектр исследуемого образца. Оптическая схема прибора Спектроскана представлена на рис. 4.1

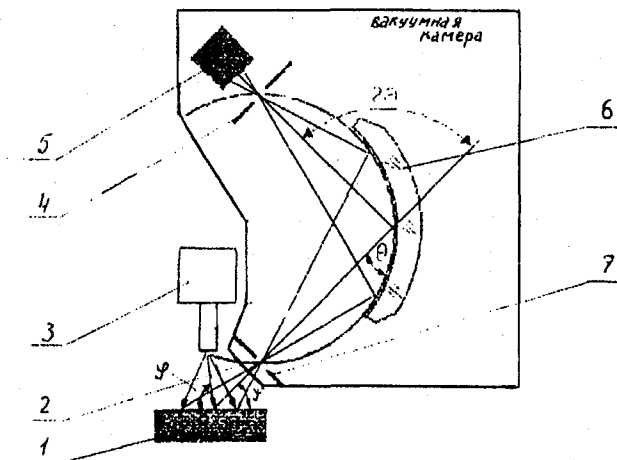
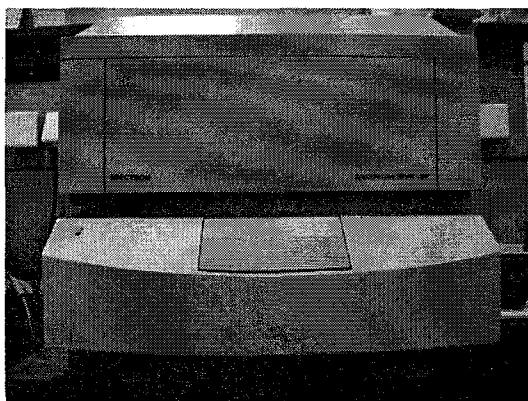


Рис. 4.1. Внешний вид прибора «Спектроскан» и его рентгенооптическая схема:
 1 – исследуемый образец; 2 – окно вакуумной камеры; 3 – рентгеновская трубка;
 4 – приемная (выходная щель); 5 – блок детектирования; 6 – кристалл анализатор;
 7 – входная щель

При этом происходит выбивание электронов с внутренних оболочек ядра K и L . На освободившееся место в K и L -оболочке переходит электрон с более высокого энергетического уровня, что сопровождается характеристическим рентгеновским излучением. Для обозначения и классификации линий рентгеновского спектра используется следующая символика (рис. 4.2).

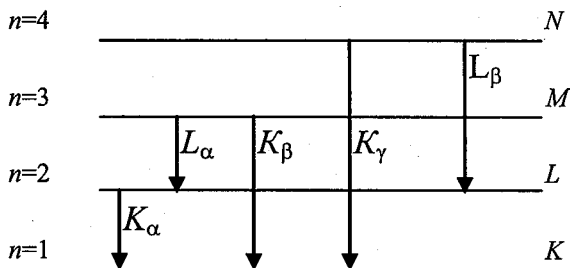


Рис. 4.2. Схема электронных переходов рентгеновского спектра.

В соответствии с законом Мозли частота первой K -линии связана с порядковым номером элемента в периодической системе линейной зависимостью: $\nu = K(Z - \delta)$ (1), где Z – заряд ядра, равный порядковому номеру элемента, δ – постоянная экранирования, ν – частота излучения

Интенсивность линии рентгеновского спектра зависит от распределения интенсивности в спектре возбуждающего излучения, числа излучающих атомов, вероятности перехода и некоторых других факторов. Характеристическое флуоресцентное излучение образца попадает на фокусирующий кристалл-анализатор, который в зависимости от угла падения излучения последовательно выделяет характеристические линии элементов (входящих в состав образца) согласно формуле Вульфа-Брэгга: $n\lambda = 2d \sin \vartheta$ (2), где λ – длина волны падающего излучения, n – порядок отражения кристалла (обычно 1 или 2), $2d$ – постоянная кристаллической решетки кристалл-анализатора, ϑ – угол падения излучения на кристалл.

Выделенное излучение кристалл-анализатор фокусирует в приемную щель пропорционального детектора, сигнал с которого поступает на индикаторное табло в виде набора импульсов за время экспозиции. Полученная величина пропорциональна концентрации вещества в образце.

Рентгенофлуоресцентный метод анализа позволяет проводить качественный и количественный анализ образцов. При проведении качественного анализа снимают спектр в интересующем диапазоне длин волн и затем проводят его идентификацию в соответствии с программным обеспечением прибора. Рентгеновские спектры содержат небольшое число линий, но все же возможно наложение. В этом случае идентификацию проводят по нескольким линиям, при этом учитывают, что интенсивность линий изменяется следующим образом: $K_{\alpha} > K_{\beta} > K_{\gamma}$. Количественный анализ проводят по методу градуировочного графика (рис. 4.3). Для этого определяют интенсивность излучения на длине волны определяемого элемента образцов с известным содержанием определяемого компонента градуировочных образцов (ГО) и рассчитывают коэффициенты градуировочного уравнения, связывающего измеренный сигнал прибора с аналитической концентрацией. Измерение проводят на наиболее интенсивной длине волны, обычно K и L -линии. Затем измеряют исследуемый образец и по градуировочному уравнению рассчитывают концентрацию определяемого элемента. Все расчеты проводят с помощью ЭВМ, используя программный комплекс для автоматизации количественного анализа «Квант-1». Для уменьшения влияния нестабильности работы прибора используют режим измерений с коррекцией дрейфа по контрольному образцу, т.е. при расчетах используют не абсолютные значения интенсивностей в имп/с, а отношения интенсивностей к соответствующим интенсивностям в некотором специальном (контрольном) образце (КО). Измерения проводят на спектрометре Спектроскан, который позволяет определять элементы от Са до Ри с концентрацией от 0,0001 до 0,002 %. Исключение составляют Са и группа элементов от Мо до Sb, для которых предел обнаружения составляет 0,05 %.

Порядок выполнения работы

Приготовление градуировочных образцов

Вес матрицы градуировочных образцов должен быть приблизительно равен весу матрицы исследуемых образцов. Вес матрицы рассчитывают по формуле:

$$G_{\text{мат}} = \sum_{i=1}^{i=k} z_i \cdot n_i / N ,$$

где $G_{\text{мат}}$ – вес матрицы, г; z_i – порядковый номер в периодической таблице i -го элемента; n_i – количество атомов i -го элемента в химической формуле матрицы; N – общее количество атомов в химической формуле матрицы.

Например, вес матрицы $\text{H}_3\text{BO}_3 = (1 \cdot 3 + 5 \cdot 1 + 8 \cdot 3) / 7 = 4,5$, вес матрицы углеродного сорбента – 6, поэтому при определении содержания тяжелых металлов в углеродном сорбенте можно использовать ГО, приготовленные на основе борной кислоты.

ГО готовят разбавлением ГО_{N5} с содержанием Cr, Co, Ni и Cu 0,06 % основой. Для получения ГО_{N1} взвешивают на кальке 0,1г ГО_{N5} и 0,3 г с точностью до 0,001г основы и растирают в ступке. Полученный стандарт переносят в бюкс или измерительную кювету. Соотношение для других ГО представлено в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Приготовление градуировочных образцов (ГО)

N ГО	Масса ГО_{N5}	Масса основы
1	0,1	0,3
2	0,1	0,2
3	0,2	0,2
4	0,3	0,1

Рассчитывают концентрацию тяжелых металлов в ГО по формуле:

$$C_{\text{ГО}_x} = M_{\text{ГО}_{\text{N5}}} \cdot C_{\text{ГО}_{\text{N5}}} / (M_{\text{ГО}_{\text{N5}}} + M_{\text{ос}}),$$

где $C_{\text{ГО}_x}$ – концентрация градуировочного образца, %;

$M_{\text{ГО}_{\text{N5}}}$ – масса ГО_{N5} , г;

$C_{\text{ГО}_{\text{N5}}}$ – концентрация ГО_{N5} , %;

$M_{\text{ос}}$ – масса основы, г.

Подготовка прибора к проведению измерений

Подготовку прибора к началу измерений обычно проводит дежурный инженер. Он включает блок питания и прогревает прибор 5 минут. Затем подают на рентгеновскую трубку напряжение 20 кВ, нажав красную кнопку на приборе. Прогревают прибор 20 минут. Запуск программы «Spectr» осуществляется под контролем дежурного инженера.

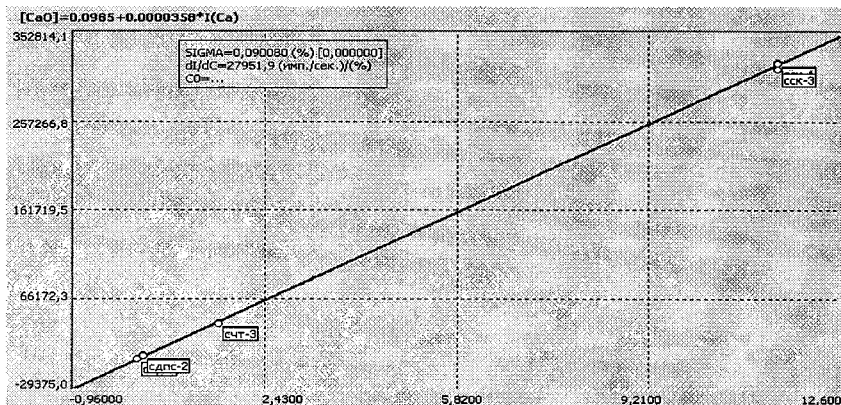


Рис. 4.3. Пример градуировочной прямой

Выбираем пункт меню – «Аналитические линии». Появляется диалоговое окно, содержащее список аналитических линий, на которых будут производиться измерения. Для введения описания каждой линии выделяем список клавишей <Tab> (если он не выделен (не подсвечен)). Добавление описания каждой линии – <Insert>. Появляется окно с описанием аналитической линии.

Таблица 4.2

Аналитические линии и экспозиции

Элемент	Длина волны, мА	Линия	Порядок	Экспозиция, с
Pb	982	Lβ	1	5
Zn	1435,2	Kα	1	5
Cu	1540,2	Kα	1	5
Ni	1657,2	Kα	1	5
Co	1792,9	Kα	1	5
Fe	1936,0	Kα	1	5
Mn	2101,7	Kα	1	5
Cr	2289,7	Kα	1	5

Окно заполняют следующим образом: в графу "Элемент" вводят порядковый номер элемента в периодической системе или его химический символ. При переходе в графу "Линия" возникает подсказка с возможными длинами волн. Длину волны и время экспозиции выбирают в соответствии с табл. 4.2. Завершают заполнение каждой графы нажатием <Enter>.

Анализ образцов проводят с учетом фона, т.е. аналитический сигнал является разностью между показанием прибора на аналитической линии элемента и значением фона под этой линией. Определение фона под линией проводят с помощью измерения сигнала на линии характеристического излучения анода рентгеновской трубки.

Общие принципы работы с программой, обслуживающей Спектроскан (под руководством дежурного инженера).

1. Ввод данных о градуировочных образцах.
2. Измерение градуировочных образцов (рис. 4.4).
3. Введение пробы в спектрометр.

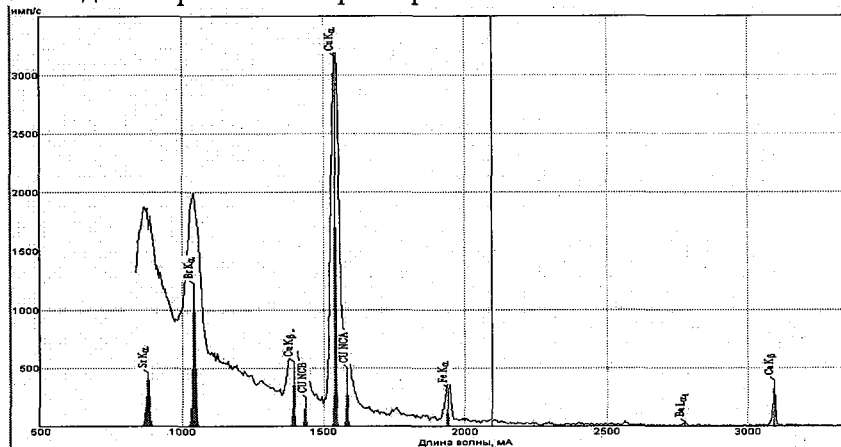


Рис. 4.4. Пример спектрограммы исследуемой пробы

4. Расчет коэффициентов градуировочного уравнения.
5. Анализ образцов.
6. Результаты измерений с оценкой доверительных погрешностей.

Контрольные вопросы

1. Что понимается под флуоресценцией, какие виды люминесценции Вы знаете?
2. Что из себя представляет рентгеновская трубка и что понимают под тормозным рентгеновским излучением?
3. Основные элементы спектрофлуориметра «Спектроскан»
4. В чем отличие рентгеновских спектров от спектров в УФ, видимой и ИК областей электромагнитного спектра?
5. Напишите формулы Мозли и Вульфа-Брэггта.
6. Зачем и как готовят градуировочные образцы?

Лабораторная работа № 5

Разделение органических соединений методом газовой хроматографии

Цель работы: определение времени удержания различных органических соединений и качественно их идентифицировать, расчет характеристик хроматографической колонки.

Приборы и материалы:

1. Газовый хроматограф с детектором по теплопроводности ЛХМ - 2МД.
2. Колонка 1, заполненная хроматоном NW, пропитанным 15-%-м карбоваксом 6 000.
3. Колонка 2, заполненная хемосорбом AW, пропитанным 15-%-м апиэзоном L; т
4. Газ-носитель – гелий.

Введение

Хроматография является одним из наиболее эффективных физико-химических методов анализа и исследования веществ и их смесей самой различной природы. Хроматография – метод разделения и анализа смесей, основан на различном распределении их компонентов между двумя фазами: неподвижной и подвижной (элюентом). Хроматография может быть основана на различной способности компонентов к адсорбции (адсорбционная хроматография), абсорбции (распределительная хроматография), ионному обмену (ионообменная хроматография).

В зависимости от агрегатного состояния элюента различают *газовую* хроматографию (ГХ) и *жидкостную* хроматографию (ЖХ). Исходя из геометрии слоя неподвижной фазы, хроматографию делят на *колоночную* и *плоскослойную*. Хроматографическое разделение проводят в трубках, заполненных сорбентом (колоночатая Х), в капиллярах длиной несколько десятков метров, на стенках которых нанесён сорбент (капиллярная Х), на пластинах, покрытых слоем адсорбента (тонкослойная ТСХ), на бумаге (БХ). Метод применим как к газообразным (парообразным) системам, так и

к жидким системам, в том числе к растворам твердых веществ. Методы газовой хроматографии (ГХ), газо-жидкостной (ГЖХ), высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ), тонкослойной (ТСХ) основаны на процессах молекулярной сорбции и наиболее часто применяются в экологическом контроле для анализа органических соединений.

В молекулярной хроматографии взаимодействие между сорбентом и компонентами анализируемой смеси осуществляется за счет межмолекулярных сил типа Ван дер Ваальса. Она может быть адсорбционной и абсорбционной. В основе хроматографического разделения положено представление о том, что в процессе перемещения по колонке молекулы растворенного вещества периодически переходят из подвижной фазы в неподвижную и обратно.

Каждый компонент смеси характеризуется своим временем удержания (рис. 5.1) – отрезком времени с момента ввода пробы в колонку до момента достижения пика (соответствующего определенному компоненту) и регистрируемого детектором на конце колонки.

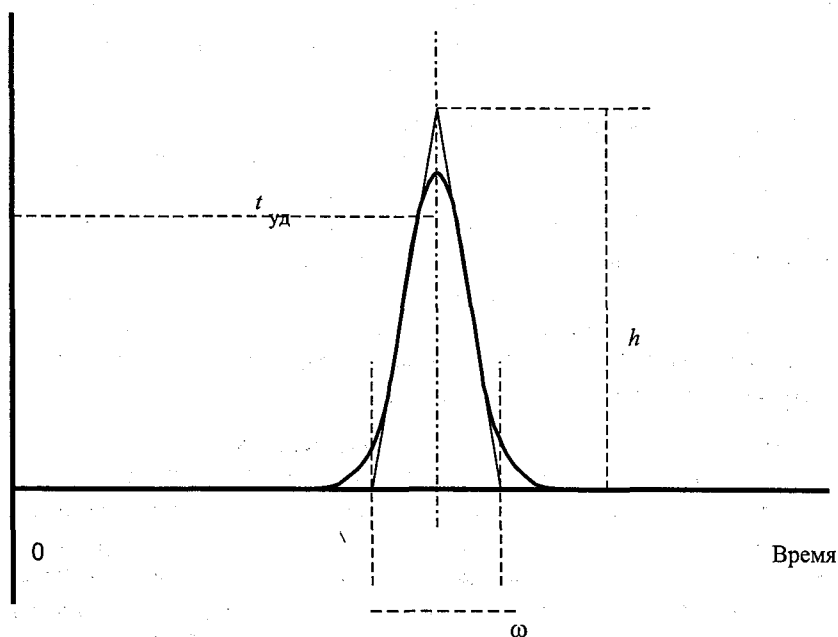


Рис. 5.1. Схема обработки хроматографического пика.

Площадь хроматографического пика связана с удерживаемым объемом одного из компонентов смеси. И после калибровки по стандартным образцам позволяет определить концентрацию искомого компонента в пробе, измеряя площадь хроматографического пика $S(C) = 1/2 h \omega$.

Разделение смеси на отдельные компоненты происходит в процессе их перемещения по колонке, поэтому длинная способствует лучшему разрешению пиков.

Идентификацию соединений проводят на основании параметров удерживания. В простейшем варианте сравнивают время удерживания (время от начала ввода пробы до момента появления максимума пика) анализируемых компонентов с аналогичными величинами известных веществ, снятых в одних и тех же условиях на одной и той же колонке.

Количественный анализ основан на измерениях различных параметров пика (высоты, площади), зависящих от концентрации хроматографируемых веществ. Основными в количественной хроматографии являются методы нормировки, нормировки с калибровочными коэффициентами, метод абсолютной калибровки и метод внутреннего стандарта.

Порядок выполнения работы

На рис. 5.2 схематически изображены основные узлы газового хроматографа: системе подачи газа от баллона (Б) через расходомер (Р) и узел ввода пробы (О) в колонку (К), которая помещена в термостат (Т), дифференциальный детектор (Д), компьютер (К) самописец (С). Газовая хроматография позволяет, например, разделение аминокислот на колонке с карбоваксом, при иных адсорбентах в колонке можно определять додержание как галогенированных, так и фосфоросодержащих соединений с помощью тех или иных детекторов.

Подготовка прибора к проведению измерений.

Ознакомьтесь с устройством хроматографа (рис. 5.2).

Редуктором высокого давления на баллоне с газом установите давление $5 - 7 \text{ кг/см}^2$. Проверьте с помощью пенного расходомера расход газа через колонки. Он должен составлять от 10 до 100 мл/мин. При необходимости расход газа регулируется ручками "колонка I и II" делителя с регуляторами расхода (3). При измере-

нии пенный расходомер подключается к выходным трубкам детекторной крышки

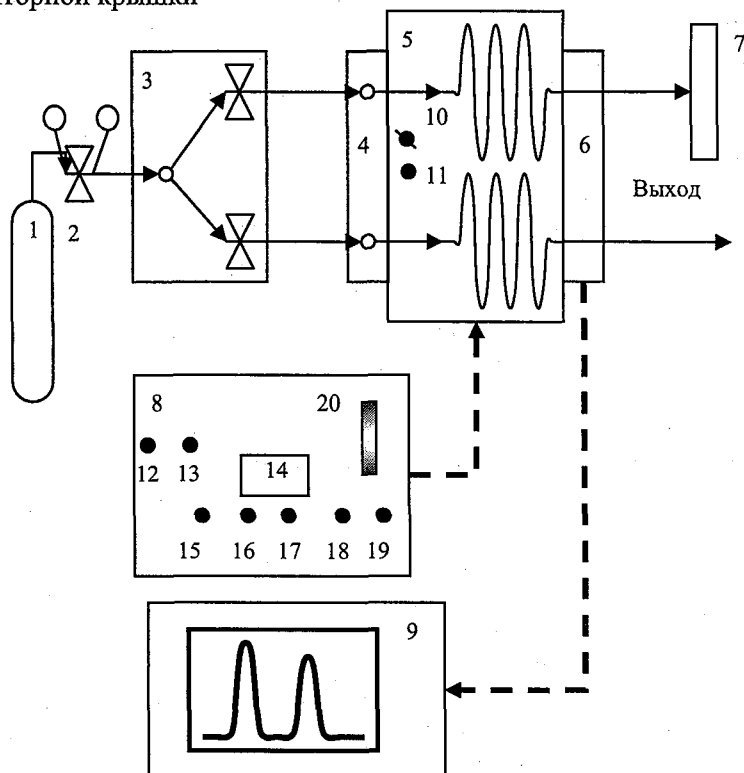


Рис. 5.2. Принципиальная схема газового хроматографа:

1 – баллон с газом (He , N_2 , H_2); 2 – редуктор; 3 – делитель с регуляторами расхода; 4 – блок испарителя с устройством для ввода проб; 5 – термостат с хроматографическими колонками; 6 – детектор; 7 – пенный ротаметр; 8 – блок управления; 9 – усилитель и самописец; 10 – регулятор температуры испарителя; 11 – питание блока термостата; 12 – сеть; 13 – усиление; 14 – контроль тока в детекторе теплопроводности; 15, 16 – питание детектора; 17 – полярность тока в детекторе; 18, 19 – установка нуля самописца; 20 – лимб регулировки температуры в камере термостата колонок.

по очереди к каждой колонке. Нажатием груши выдавливается мыльный пузырь и засекается время его прохождения между двумя отметками, соответствующими 10 мл. На блоке управления (4) с помощью ручки (10) испарителя установите необходимую тем-

пературу. Температура испарителя должна быть выше температуры кипения анализируемых веществ (при проведении лабораторных работ 1500 °С). Установите температуру термостата колонок вращением лимба реохорда (10) на блоке управления (8). Температура колонки обычно равняется средней температуре кипения смеси и на 50 °С ниже температуры испарителя. С увеличением температуры сокращается продолжительность анализа, но ухудшается разделение.

Включите тумблер «Сеть»(12) на блоке управления (8). При этом должен включиться вентилятор воздуха, о работе которого свидетельствует характерный шум. Отсутствие шума говорит о его неисправности, и дальнейшая эксплуатация прибора запрещена. Включите на блоке управления (8) тумблер «Сеть» (12). Поверните ручку «Питание детектора» (16) до упора влево. Если прибор настроен, то ее положение можно не менять. (Детектор, специальное устройство для обнаружения и количественного определения компонентов анализируемой смеси на выходе из колонки). Существует два типа детекторов: интегральные и дифференциальные. *Интегральные* детекторы измеряют суммарное количество вещества за определенный промежуток времени. *Дифференциальные* детекторы измеряют мгновенную концентрацию или массовую скорость вещества в потоке, они получили наибольшее распространение.

В большинстве детекторов сигнал пропорционален концентрации пробы (выраженной в молекулярных долях). Основными детекторами в хроматографии являются следующие.

Детектор теплопроводности (ТД) — представляет собой мостик Уитстона, одно плечо которого — сопротивление, помещено в циркулирующем газе-носителе и сбалансировано. При прохождении компонента пробы через сопротивление сравнения температура проводника повышается, поскольку все анализируемые газы проводят тепло хуже, чем газ-носитель. Соответствующий разбаланс, пропорциональный концентрации, регистрируется.

Детектор электронного захвата (ЭЗД). Из хроматографической колонки газ-элюент поступает в ионизирующую камеру и облучается в нем потоком γ -электронов. Органические соединения, элюированные из колонки под действием γ -лучей ионизируются (они менее подвижные, чем ионы газа носителя) и ток через камеру

уменьшается. Этот тип детектора особенно чувствителен к галогенированным соединениям пестицидов, тогда как пламенно-ионизированный детектор (ПИД) более удобен для фосфоросодержащих пестицидов.

Кроме детектора по теплопроводности в газовой хроматографии используется ионизационно-плазменный детектор. В жидкостной хроматографии наиболее часто используются ультрафиолетовый и рефрактометрический детекторы.

Пламенно-фотометрический детектор (ПФД) позволяет на длине волны λ —394 нм определять содержание серы S, а на λ —526 нм фосфоросодержащие соединения.

С помощью фотометрического детектора в ЖХ можно идентифицировать 46 компонентов смеси аминокислот, входящих в состав пищи.

Детектор в ультрафиолетовой области с привлечением флуорасками не взаимодействующего с белками и аминокислотами под действием возбуждающего излучения на λ —390 нм флуоресцируют на λ —475 нм.

Жидкая фаза вводится шприцем. Вращающуюся часть шприца поворачивают по направлению к игле до упора. Шприц несколько раз промывают анализируемым раствором. Затем на шкале устанавливают 5 делений, набирают анализируемый раствор. В отобранной пробе не должно быть больших пузырей воздуха. Для предотвращения засасывания воздуха отбор пробы следует производить медленно. Затем, держа шприц иглой вверх, выдавливают избыток пробы. Уменьшают на 2–3 деления число делений на шкале вращением движущейся части и затем вводят иглу шприца через резиновую прокладку в испаритель на максимально возможную глубину и выдавливают пробу. Отмечают время ввода пробы на диаграмме или включают секундомер. Записывают время появления максимумов (пиков). Повторяют измерения 2–3 раза. При необходимости регулируют объем вводимой пробы (если пики очень малы, увеличивают; если прибор зашкаливает, уменьшают).

Точно так же вводят пробы стандартных образцов.

По диаграмме типа (рис. 5.1) определяют время удерживания (время от начала ввода пробы до появления пика) исследуемых и

стандартных веществ. Идентификацию анализируемых веществ проводят по совпадению времен удерживания.

Для градуировки измерений могут быть использованы вещества и растворители, для которых характерны их массовые концентрации и время удержания (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Массовые концентрации и время удержания некоторых веществ и растворителей

Контрольные	Растворитель	Массовая концентрация, МГ. СМ ⁻³	Время удержания, с
<i>Метафос</i>	Гексан	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-2}$	41
Линдан	Гексан	$5 \cdot 10^{-3}$	
Гептан	Октан	$1 \cdot 10^{-1}$	
Хлористый метилен	Ацетон	7500 мкг/л	
Хлороформ СНСl ₃	—	60	
Четыреххлористый углерод ССl ₄	—	6	101
Трихлорэтилен	—	30	123
С ₂ НСl ₃			
Дихлорбром Н СНСl ₂ Вг		30	154
Тетрахлорэтилен	—	30	268
С ₂ Сl ₄			
Дибромхлорметан			
СНСlВг	—	30	334

Контрольные вопросы

1. Что такое хроматография?
2. Какая существует классификация хроматографических методов?
3. Что используется в газовой хроматографии в качестве неподвижной фазы?
4. Какие хроматографические параметры можно использовать для идентификации веществ?
5. Какая величина характеризует эффективность хроматографической колонки?
6. Как влияет скорость потока на эффективность хроматографической колонки?
7. Как проводят количественный анализ в хроматографии?
8. В чем суть методов нормировки, нормировки с калибровочными коэффициентами, абсолютной калибровки и внутреннего стандарта.
9. Из каких узлов состоит газовый хроматограф?
10. Какие детекторы используются в газовой хроматографии?
11. Как осуществляется выбор хроматографических колонок?

Лабораторная работа № 6

Анализ аминокислот методом бумажной хроматографии

Цель работы: определение аминокислот с использованием бумажной хроматографии.

Материалы и реактивы: сухая пробирка или цилиндр с пробкой, полоска хроматографической пластинки, нитка и игла, сушильный шкаф, нагретый до 800° С, капилляр, линейка, нингидрин, раствор в ацетоне, элюенты.

Введение

Хроматография является одним из наиболее эффективных физико-химических методов анализа веществ самой различной природы. *Хроматография* – метод разделения и анализа смесей, основан на различном распределении их компонентов между двумя фазами: неподвижной и подвижной (элюентом). Хроматография может быть основана на различной способности компонентов к адсорбции (адсорбционная хроматография), абсорбции (распределительная хроматография), ионному обмену (ионообменная хроматография).

Хроматографическое разделение проводят в трубках, заполненных сорбентом (колончатая Х), в капиллярах длиной несколько десятков метров, на стенках которых нанесён сорбент (капиллярная Х), на пластинах, покрытых слоем адсорбента (тонкослойная ТСХ), на бумаге (БХ). Он применим как к газообразным (парообразным) системам, так и к жидким системам, в том числе к растворам твердых веществ (см. лаб. 5).

Скорость перемещения нанесенных аминокислот на бумаге в случае БХ зависит от способности аминокислот сорбироваться неподвижной фазой. Неподвижной фазой является силикагель. Силикагель – это полярный адсорбент. В качестве подвижной фазы могут использоваться следующие системы: бутиловый спирт – вода – уксусная кислота, пропанол – вода, водонасыщенный раствор фенола и др. Положение аминокислот на бумаге можно обнаружить

при помощи цветной реакции с нингидроном. Реакцию проводят путем опускания высушенной пластинки в раствор нингидрона в ацетоне. Отдельные аминокислоты обнаруживаются в виде окрашенных пятен. Скорость перемещения определяется подвижностью *Rf*. *Подвижностью* называют отношение расстояния *h* (мм) от места нанесения аминокислоты до середины ее пятна к расстоянию *H* (мм) от места нанесения аминокислоты до фронта растворителя:

$$Rf = \frac{h}{H}.$$

Коэффициент распределения является характерной величиной для каждой аминокислоты и постоянен при данных условиях опыта (растворитель, температура, хроматографическая пластинка). Идентификация аминокислот по хроматограммам проводится путем использования чистых аминокислот — “свидетелей”, наносимых на ту же хроматограмму.

Порядок выполнения работы

1. Берут хроматографическую полоску, по возможности не загрозя ее пальцами. На одном конце полоски делают прокол иглой, продевают в прокол нитку и завязывают ее петлей.
2. В пробирку наливают 1 – 3 мл элюента, следя за тем, чтобы элюент не попал на стенки пробирки.
3. На конце полоски, противоположном проколу, на расстоянии 1 см от края проводят карандашом стартовую линию.
4. На стартовую линию наносят капилляром образцы аминокислот на расстоянии 1 см и подсушивают ее на воздухе.
5. Берут полоску левой рукой за нитку и опускают ее в пробирку до соприкосновения нижнего края с элюентом. Придерживая нитку, плотно закрывают пробирку пробкой, регулируя положение бумажки таким образом, чтобы она висела вертикально на нитке, зажатой пробкой, и погружалась в элюент на 1 – 2 мм.
6. Ставят пробирку в штатив и проводят элюирование, до тех пор, пока элюент не пройдет расстояние 8 – 10 см. Отмечают положение фронта элюента.
7. После окончания элюирования полоску помещают в нагретый до 800 °С в сушильный шкаф на 5–10 минут для удаления элюента.

8. Сухую полоску окунают в раствор нингидрина. Затем снова помещают в сушильный шкаф на 5–6 минут.

9. Вынимают полоску из сушильного шкафа и линейкой измеряют расстояние от стартовой линии до середины пятна и фронта растворителя.

10. Вычисляют подвижность.

11. Сравнивая подвижности пятен пробы и подвижности “свидетелей” проводят качественный анализ.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение хроматографии и перечислите основные методы хроматографического анализа.
2. Что из себя представляет метод пластинчатой хроматографии?
3. Что за материал используется в пластинчатой хроматографии в качестве элюента и неподвижной фазы?
4. Какие параметры можно использовать для идентификации веществ в хроматографии?

Лабораторная работа № 7

Потенциометрия

Цель работы: определение концентрации ионов аммония в водных растворах ионоселективным мембранным электродом, используя метод градуировочного графика и метод добавки.

Прибор: рН-метр/милливольтметр рН-121, ионоселективный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения.

Введение

К электроаналитическим методам исследования растворов относятся:

1. *Потенциометрия.* Этот метод основан на прямом использовании в аналитических целях уравнения Нернста и включает измерение потенциалов не поляризуемых электродов в отсутствие тока.

2. *Хронопотенциометрия.* В этом методе через раствор пропускают известный постоянный ток и приобретаемый электродом потенциал изучают как функцию времени. Потенциал остается почти постоянным в течение периода времени, пропорционального концентрации электроактивного вещества. Аналогичный метод, основанный на измерении тока при наложении постоянного потенциала, называют хроноамперометрией.

3. *Вольтамперометрия и полярография.* Эти методы основаны на изучении состава раствора в электролитической ячейке по кривым зависимости силы тока от потенциала. Обычно потенциал маленького поляризуемого электрода (относительно электрода сравнения) увеличивают в область отрицательных значений до 1 или 2В и наблюдают за изменением тока. Общее название этих методов вольтамперометрия, термин *полярография* относится к методам с использованием капающего ртутного электрода.

4. *Кондуктометрия.* В этом методе анализа используют два идентичных инертных электрода для измерения проводимости (величины, обратной сопротивлению) изучаемого раствора. При ее проведении необходимо как можно полнее устранять влияние электродов.

5. *Кулонометрия*. Этот метод анализа основан на применении законов электролиза Фарадея, т. е. на эквивалентности между количеством электричества и величиной химического превращения.

6. *Разделение при контролируемом потенциале*. Часто в процессе электроокисления или электровосстановления при тщательном контроле потенциала электрода можно достичь количественного разделения. Разделенные вещества можно количественно определить гравиметрически или кулонометрически.

Потенциал электролитической ячейки ($E_{\text{эя}}$) определяется в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{\text{эя}} = E_0 - RT/nF \cdot \ln(A_{\text{ред}}/A_{\text{ок}}),$$

где E_0 называют стандартным электродным потенциалом; R – универсальная газовая постоянная (~8,31 Дж/моль·градус); T – температура; F – константа Фарадея (~96487 Кл на эквивалент); n – число электронов, переносимое каждым участником реакции, ($A_{\text{ред}}/A_{\text{ок}}$), активность окислительно-восстановительных процессов или концентрация компонентов раствора.

Уравнение Нернста дает простое соотношение между потенциалом электрода и концентрацией соответствующего иона в растворе. Поэтому на основе измерения потенциала обратимого электрода можно рассчитать активность или концентрацию компонента раствора.

Ионоселективные мембранные электроды. Они обладают различной специфичностью и селективностью, содержат мембрану, разделяющую внутренний раствор и электрод и одновременно служащую средством электролитического контакта с внешним (анализируемым) раствором. Например, хорошо известный стеклянный электрод для измерения рН. Он представляет собой маленький стеклянный шарик из рН-чувствительного стекла, заполненный раствором хлорид-ионов с известным рН, в который погружен внутренний электрод сравнения, обычно хлоридсеребряный или каломельный. Частично гидратированное алюмосиликатное стекло содержит ионы натрия или кальция и часто небольшие количества ионов лантанидов. Оно способно реагировать с ионами водорода, которые могут войти в кислородные полости решетки стекла, в то время как другие ионы для поддержания

электронейтральности стекла должны уйти с противоположной поверхности. Между ионами водорода во внутреннем и внешнем растворах легко устанавливается равновесие, в результате чего возникает потенциал:

$$E = K + RT/nF \ln \frac{H^+_{\text{внутр}}}{H^+_{\text{внешн}}}$$

В этом выражении в величину K входит разность потенциалов внутреннего и внешнего электродов сравнения, потенциал жидкостного соединения.

Методы анализа с применением ионоселективных электродов относятся к числу наиболее перспективных современных аналитических методов, позволяющих с большой точностью быстро определять концентрацию многих катионов и анионов. Метод не требует использования дорогостоящего оборудования. Предел обнаружения составляет 10^{-6} М.

Применение ионоселективных электродов основывается на измерении мембранных потенциалов. Эти потенциалы определяют косвенным путем из величины ЭДС электрохимической ячейки, состоящей из электрода сравнения и индикаторного электрода. В качестве индикаторного электрода используют ионоселективный электрод, а электродом сравнения обычно служит хлорсеребряный. При соответствующем составе и строении мембраны ионоселективного электрода ее потенциал зависит только от активности данного иона по обе стороны мембраны. Никакой другой процесс, протекающий в мембране, не влияет на ее потенциал. Величина потенциала пропорциональна активности иона в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{\text{эя}} = \text{const} + RT/nF \ln a, \quad (7.1)$$

где $E_{\text{эя}}$ — потенциал ионоселективного электрода; const — постоянная величина, зависящая от выбранного полуэлемента измерительного электрода и применяемого вспомогательного; a — активность иона в растворе; R — универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T — абсолютная температура, К; n — заряд иона F — число Фарадея 96500 Кл .

При 25°C

$$E_{\text{эя}} = \text{const} + 0,059/n \lg a.$$

ЭДС электрохимической ячейки E , состоящей из индикаторного электрода $E_{из}$ и электрода сравнения $E_{э,ср}$, определяется по уравнению:

$$E = E_{э,ср} - E_{из} + E_j, \quad (7.2)$$

где E – ЭДС ячейки; $E_{э,ср}$ – потенциал электрода сравнения; E_j – диффузионный потенциал.

Подставив в уравнение (7.2) значение $E_{из}$ из уравнения (7.1), получаем

$$-lg a = (E - K^{-1})n/0,059, \quad (7.3)$$

где K^{-1} – включает const, $E_{э,ср}$, E_j

Для того чтобы можно было использовать уравнение (7.3) для определения концентрации, необходимо либо оценить, либо исключить K^{-1} .

Существует три практические приема: метод градуировки электрода, метод градуировочного графика, метод добавок.

Самый быстрый и простой – метод градуировки электрода. Для этого измеряют ЭДС раствора известной концентрации и рассчитывают K^{-1} . К недостатком метода относится необходимость принимать определенную по уравнению (7.3) активность равной концентрации, что не всегда правомерно.

При построении градуировочного графика во все стандартные и в анализируемые растворы вводят одинаковый избыток индифферентного электролита. Можно полагать, что ионная сила всех растворов одинакова, и считать, что

$$E_{из} = \text{const} + 0,059/n \lg C, \quad (7.4)$$

где C – концентрация иона.

Градуировочные растворы и измеряемые должны быть близки по составу.

При анализе растворов сложного состава оптимальным является метод добавок, основанный на измерении ЭДС ячейки в анализируемом растворе (E_1), после введения известного объема стандартного раствора (E_2). Так как

$$-lg C_{yx} = (E_1 - K^{-1})n/0,059 \text{ и} \quad (7.5)$$

$$-lg [(C_x V_x + C_{ст} V_{ст}) / (V_x + V_{ст})]_{yx} = (E_2 - K^{-1})n/0,059, \quad (7.6)$$

то

$$C_x = C_{\text{ст}} V_{\text{ст}} / (10^{-(E_2 - K - I) n / 0.059} - V_x / V_x + V_{\text{ст}})^{-1}. \quad (7.7)$$

Порядок выполнения работы

Собрать электрохимическую ячейку, состоящую из ионоselectивного аммониевого электрода и электрода сравнения хлорсеребряного. Электрод сравнения и измерительный электрод соединены между собой соевым мостиком, заполненным раствором NaNO_3 . Измерение ЭДС гальванического элемента производят с помощью рН-метра (рис. 7.1).

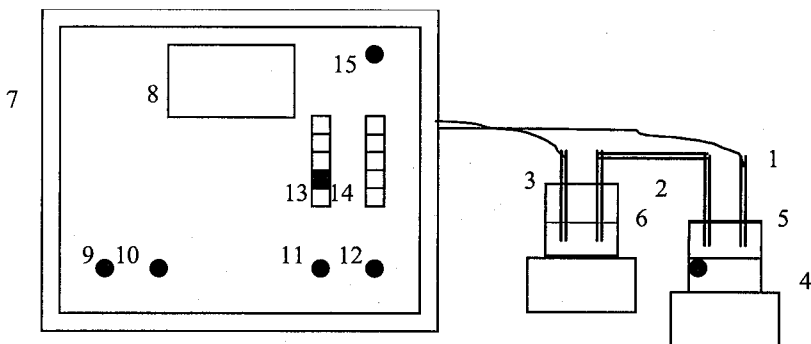


Рис. 7.1. Схема лабораторной установки.

- 1 – индикаторный электрод (аммониевый ионоselectивный электрод); 2 – соевый мостик; 3 – электрод сравнения; 4 – магнитная мешалка; 5 – стаканчик с измеряемым раствором; 6 – стаканчик с раствором KCl (хлорсеребряный электрод); 7 – рН-метр; 8 – шкала рН-метра; 9 – ручка «калибровка»; 10 – ручка «рН»; 11 – ручка «крутизна»; 12 – ручка «рН»; 13 – кнопки выбора режимов измерений; 14 – кнопки выбора диапазонов шкалы; 15 – ручка «температура раствора».

Определение концентрации исследуемого раствора методом градуировочного графика

Построение градуировочного графика

Приготовить 100 мл 0,1М раствора NH_4Cl для этого взвесить на аналитических весах навеску 0,535 г с точностью до 0,001г. Перенести ее в мерную колбу на 100 мл. Растворить, добавить воды до метки. Из полученного раствора приготовить 0,01М-раствор. Для этого 10 мл 0,1М-раствора NH_4Cl разбавить в мерной колбе на 100 мл. Аналогичным образом приготовить 0,001М и 0,0005М растворы. Измерить ЭДС каждого из полученных растворов.

Проведение измерений. Включить рН-метр в сеть. На панели выбора режимов измерений рН-метра (13) должна быть нажата кнопка <от>. Электрод сравнения (3) погрузить в раствор KCl (6), индикаторный электрод (1) в градуировочный раствор (5). Включить магнитную мешалку (4) и отрегулировать скорость вращения. Измерить температуру раствора и ручкой «температура раствора» (15) установить ее по верхней шкале прибора (8). На панели выбора режимов измерений рН-метра (13) нажать кнопку <+mB>, а на панели диапазонов шкалы – <-1÷4>. Выбрать с помощью кнопок <-1÷4>; <4÷9>; <9÷13> более точный диапазон измерений. Через 5 минут снять показания по шкале рН-метра. Аналогичным образом измерить остальные градуировочные растворы. Построить графическую зависимость $E = f(\lg C_{\text{ст}})$.

Взять у дежурного инженера пробу и измерить ее ЭДС. Если значения E будут выходить за пределы градуировочной прямой, провести разбавление. По графику определить концентрацию исследуемого раствора.

При работе рН-метром необходимо помнить, что вынимать электроды из растворов можно только при нажатой кнопке <от>.

Определение концентрации исследуемого раствора методом добавок. В ячейку залить 25 мл исследуемого раствора и замерить ЭДС (E_1). Добавить 2 мл стандартного раствора NH_4Cl с концентрацией 0,1 М и повторно измерить ЭДС (E_2).

Рассчитать концентрацию по уравнению (7.7).

По окончании работы выключить рН-метр.

Контрольные вопросы

1. В чем суть потенциометрии?
2. Достоинства и недостатки потенциометрического метода?
3. Какие электроды называются ионоселективными и каким требованиям они должны отвечать?
4. Какие электроды используются в качестве электродов сравнения?
5. Как проводят потенциометрические измерения?
6. Какое уравнение лежит в основе потенциометрических методов анализа?
7. В чем суть методов калибровки электрода, градуировочного графика, добавки, их достоинства и недостатки?

Лабораторная работа № 8

Потенциометрическое титрование

Цель работы: определение содержания сульфид-иона в сточной воде.

Прибор: рН-метр/милливольтметр рН-121, электрод сульфид-селективный.

Введение

Потенциометрия основана на прямом использовании в аналитических целях уравнения Нернста и включает измерение потенциалов не поляризуемых электродов в отсутствие тока (см. лаб. раб. № 7).

Метод используемый в данной работе основан на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Это наблюдается тогда, когда хотя бы одно из веществ химической реакции участвует в электродном процессе. В потенциометрическом титровании применимы реакции кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и осаждения. В отличие от прямой потенциометрии здесь не существует искажения результатов за счет диффузионного потенциала, нет необходимости знать значения коэффициента активности определяемого иона. Метод позволяет проводить анализ мутных и окрашенных растворов и легко автоматизируется.

Для проведения потенциометрического титрования собирают электрохимическую ячейку, состоящую из индикаторного электрода и электрода сравнения. В качестве индикаторных электродов чаще всего используют ионоселективные электроды, в качестве электродов сравнения – хлорсеребряные или каломельные. ЭДС измеряют с помощью рН-метров или иономеров.

Определение сульфидов в водных растворах проводят методом потенциометрического титрования с использованием в качестве индикаторного электрода ионоселективного сульфидного

электрода, чувствительного к содержания сульфид-ионов в растворе. Титрующим раствором служит 0.01N раствор аммиаката серебра.

Описание прибора

Электрохимическая ячейка состоит из индикаторного сульфидного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения (рис. 8.1).

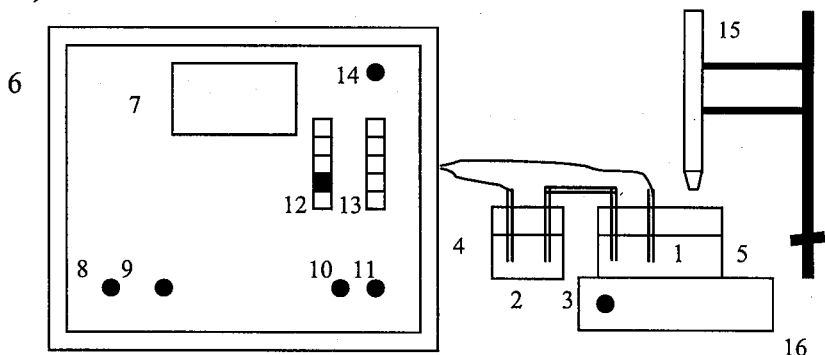


Рис. 8.1. Схема лабораторной установки

1 – индикаторный электрод (ионоселективный сульфидный электрод); 2 – электрод сравнения (хлорсеребряный электрод); 3 – солевой мостик; 4 – стаканчик с раствором KCl; 5 – стаканчик с измеряемым раствором; 6 – рН-метр; 7 – шкала рН-метра; 8 – ручка "калибровка"; 9 – ручка "рН"; 10 – ручка "крутизна"; 11 – ручка "рНи"; 12 – кнопки выбора режимов измерений; 13 – кнопки выбора диапазонов шкалы; 14 – ручка "температура раствора"; 15 – бюретка с титрантом; 16 – магнитная мешалка;

Хлорсеребряный электрод (2) соединяется с индикаторным электродом (1) через солевой мостик(3), заполненный раствором NaNO_3 . ЭДС измеряют с помощью рН-метра (6). Включают рН-метр и прогревают 10 минут, при этом на панели выбора режимов измерений рН-метра (12) должна быть нажата кнопка $\langle \text{ot} \rangle$. У дежурного инженера берут пробу исследуемого раствора. В стаканчик отбирают пипеткой аликвоту исследуемого раствора – 1 мл, разбавляют водой. В измеряемый раствор (5) помещают индикаторный электрод (1), солевой мостик (3) и конец бюретки с титрантом (15). Следят за тем, чтобы конец от бюретки обязательно был погружен в раствор, регулируют скорость вращения магнит-

ной мешалки (16). Электрод сравнения (2) помещают в стаканчик с раствором KCl (4). На панели выбора режимов измерений рН-метра (12) нажимают кнопку $<- мВ>$. Устанавливают необходимый диапазон измерений кнопками $<-1÷4>$, $<4÷9>$, $<9÷13>$ (13). Записывают показания. Из микробюретки добавляют по 0,1 мл раствора, и после установления показаний (~ 2 мин) записывают показания рН-метра. В начале титрования равновесие устанавливается достаточно быстро. При приближении к точке эквивалентности ($\sim -250 мВ$) объем добавленного титранта уменьшают до 0,05 мл и показания снимают не ранее, чем через 5 минут. После того как показания рН-метра перестанут изменяться, измерения завершают. Строят графическую зависимость

$$E = f(V),$$

где V – объем титранта.

Она представляет собой кривую с двумя скачками титрования (рис 8.2).

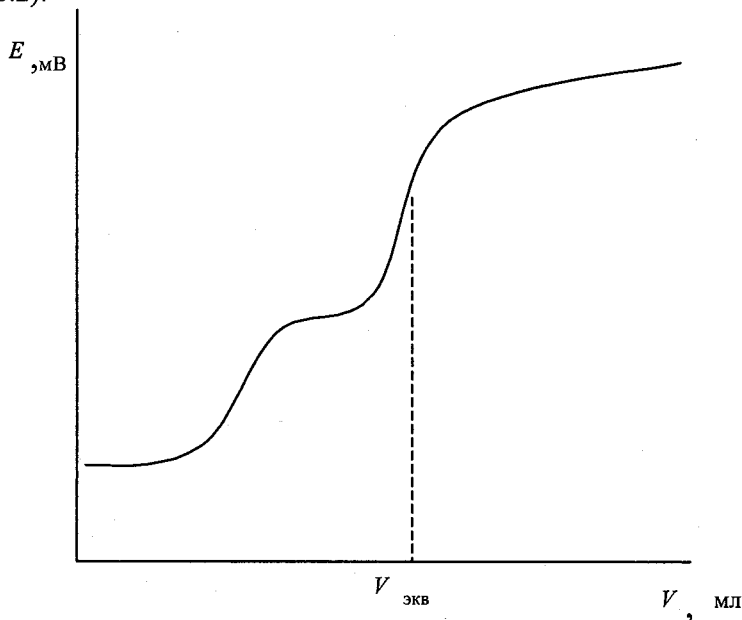


Рис. 8.2. Кривая титрования

Для определения содержания сульфидов используют второй скачок титрования. Определяют по графику точку эквивалентности, она соответствует наибольшему изменению ЭДС на кривой потенциометрического титрования. Рассчитывают содержание сульфидов в пробе (мг/л) по формуле:

$$C_{\text{сульф.}} = \frac{V_1 K \cdot 0,16 \cdot 1000}{V_2}, \quad (8.1)$$

где V_1 — объем раствора аммиаката серебра концентрацией 0,01М, соответствующий точке эквивалентности, мл; K — поправочный коэффициент; V_2 — аликвота исследуемого раствора, мл; 0,16 — количество сульфидов, соответствующее 1 мл 0,01 М аммиаката серебра, мг.

Для более точного определения точки эквивалентности строят график зависимости $\Delta E / \Delta V = f(V)$. Максимум на кривой будет соответствовать точке эквивалентности.

Контрольные вопросы

1. Какие критерии положены в основу классификации электрохимических методов анализа?
2. Какое уравнение лежит в основе потенциометрических измерений?
3. Какие преимущества и недостатки имеет потенциометрическое титрование по сравнению с прямой потенциометрией?
4. Назовите основные требования к индикаторному электроду и электроду сравнения.
5. Какие реакции применяются при потенциометрическом титровании?
6. Какие существуют способы определения точки эквивалентности?
7. В чем суть полярографии?

Лабораторная работа № 9

Измерение массовой концентрации нефтепродуктов в водах методом ИК фотометрии / УФ спектрофотометрии

Цель работы: изучить основные принципы устройства АН-2, работающего на длине волны 3,42 мкм, и спектрофотометра (для работы в УФ области спектра), освоить правила работы на них, получить представление о молекулярных спектрах поглощения, о построении градуировочного графика, определить концентрацию нефтепродуктов фенола.

Приборы и материалы: анализатор нефти АН-2 спектрофотометр СФ-2000 с набором кварцевых кювет, растворы фенола с известной концентрации, раствор неизвестной концентрации, делительная воронка, колбы, протирочный материал.

Введение

Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных в глобальном масштабе и опасных токсических веществ, вызывающих тяжелые экологические последствия при загрязнении ими водных объектов. В водные объекты суши нефтепродукты поступают со сточными водами предприятий нефтеперерабатывающей, нефтедобывающей, химической, металлургической и других отраслях промышленности, при перевозке нефти водным путем, в результате интенсивного судоходства.

Нефть и нефтепродукты представляют собой весьма сложную, разнообразную и непостоянную по составу смесь соединений, основными групповыми компонентами которых являются углеводороды (70 – 90 %), смолы (1–30 %) и асфальтены (0–9 %).

Для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, а также рыбохозяйственных водоемов устанавливается ПДК для суммы всех нефтяных компонентов, равная 0,05 мг/дм³.

Обычно контроль нефтяного загрязнения, особенно свежего, осуществляется по его преобладающей углеводородной фракции.

Основную долю углеводородной фракции составляют, как правило, предельные и непредельные прямоцепочные и низкомолекулярные углеводороды. Наиболее универсальным и быстрым методом их определения, а для суммы низкомолекулярных углеводородов практически основным, является ИК фотометрия после отделения других органических компонентов на колонке с оксидом алюминия. Этот метод и положен в основу настоящей методики, хотя существуют и другие методы, которые также позволяют идентифицировать и количественно определять экотоксиканты: газовая хроматография, Фурье и УФ-спектрофотометрия.

Спектрофотометрия поглощения растворов (в УФ, видимой и ИК областях электромагнитного спектра) основывается на отличиях в спектрах поглощения растворенного вещества и растворителя. Этот метод может применяться тогда, когда растворенное вещество в интересующем нас диапазоне концентраций поглощает существенно больше, чем растворитель.

Наиболее простым является случай, когда можно найти такой интервал длин волн, где растворитель не поглощает их вовсе. К сожалению, подобная ситуация возможна не всегда по следующим причинам. Из курса химии Вы знаете, что "подобное растворяется в подобном". Например, твердые жиры (или спирты) – в жидких жирах (спиртах), и часто растворить вещество можно лишь в растворителе одного с ним класса. Обладая похожим строением, растворенное вещество и растворитель будут иметь близкие спектры, и тогда спектрофотометрический анализ затруднен или даже невозможен. Порог обнаружения определяется соотношением поглощения: растворенное вещество – растворитель, а также чувствительностью спектрофотометра и толщиной кюветы.

Согласно интегральному закону поглощения Бутера–Бера–Ламберта:

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} \cdot 10^{-l \sum_{j=1}^n a_j C_j}, \quad (9.1)$$

где $I_{0\lambda}$ – интенсивность падающего на образец излучения уменьшается до I_{λ} в зависимости от l – толщины образца, a_j – удельного показателя поглощения j -го растворенного вещества, концентрация которого C_j .

Пусть на раствор или механическую смесь (т.е. смесь невзаимодействующих веществ) падает пучок параллельных монохроматических лучей. Эти лучи могут: а) отразиться от стенки кюветы (или от поверхности твердого образца); б) от стенки кюветы (или от поверхности твердого образца); в) рассеяться в объеме образца (рассеяние с изменением длины волны; комбинационное рассеяние света мы не рассматриваем); г) поглотиться или д) пройти насквозь.

Отражение от стенок кюветы обычно учитывается при проведении измерений: измерения проводятся по сравнению с кюветой, заполненной чистым растворителем (отражение примерно одинаково и невелико). Этот способ называется дифференциальным (т.е. разностным).

Рассеянием обычно пренебрегают.

Отношение интенсивности прошедшего через образец света к интенсивности падающего называется *пропусканием*:

$$T_{\lambda} = \frac{I_{\lambda}}{I_{0\lambda}}.$$

Его часто выражают в %.

Формулу (9.1) иногда записывают в виде:

$$T_{\lambda} = 10^{-D_{\lambda}}, \quad (9.2)$$

а величина

$$D_{\lambda} = -\lg T_{\lambda} = -\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{0\lambda}} = \lg \frac{I_{0\lambda}}{I_{\lambda}} = l \sum_{j=1}^n a_{j\lambda} \cdot C_j \quad (9.3)$$

называется оптической плотностью. Формулу (9.2) можно переписать в виде:

$$D_{\lambda} = l \sum_{j=1}^n a_{j\lambda} \cdot C_j, \quad (9.4)$$

что называется уравнением Фирордта.

Зависимость или график зависимости любой из величин a , T , $1/T$, D от длины волны λ или от частоты ν или от волнового числа $1/\lambda$ называют *спектром поглощения*, в дальнейшем просто спектром. По положению полос поглощения можно судить о строении вещества, фрагментах, входящих в его молекулу. Особенно информативными

являются спектры в ИК области (0,75–25 мкм). С ними Вы познакомитесь в других лабораторных работах. Однако и спектры в ультрафиолетовой (УФ: 180–400 нм) и видимой областях (400–710 нм) несут информацию о структуре молекулы. Самое простое правило таково: чем больше порядок связи и чем длиннее сопряжение, тем больше длина волны, при которой поглощаются молекулы.

На рис. 9.1 представлены спектры $T(\lambda)$ Н-гексана ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) и циклогексана (C_6H_{12}) для толщины кюветы $l = 1$ см.

Оба гексана имеют совершенно различные спектры поглощения: поглощение циклогексана сдвинуто в сторону больших длин волн по сравнению с Н-гексаном.

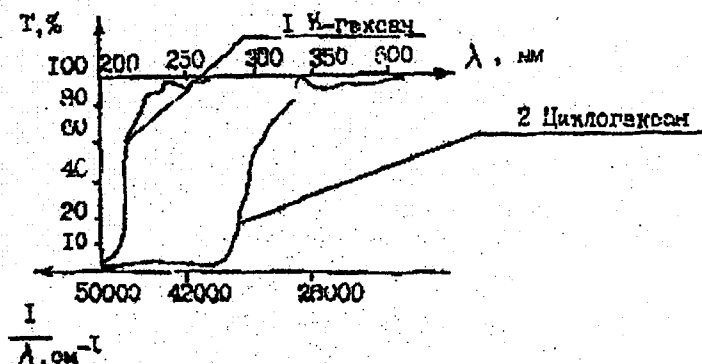


Рис. 9.1. Спектры Н-гексана (1) и циклогексана (2) в УФ и видимой областях.

Растворитель также может влиять на спектр растворенного вещества, вступая с ним во взаимодействие. Наиболее существенно рН растворителя; при подкислении определенные полосы поглощения могут пропасть вовсе. На практике часто зависимость D от C отклоняется от уравнения Фирордта по разным причинам.

Первая причина – использование неправильных единиц концентрации. Действительно концентрация в молях/л или г/л пропорциональна массовой доле только в очень разбавленных растворах, поэтому зависимости от всех трех концентраций не могут быть линейными одновременно. Кроме того, массовая доля не зависит от температуры, а концентрация в г/л или моль/л зависит, так как раствор с увеличением температуры расширится («литры увеличиваются»), а

масса (г) и количество вещества (моли) – нет. При увеличении объема растворителя с температурой уровень раствора повышается, доля раствора, на которую падает свет, уменьшается, так как часть раствора «выходит из луча». В «луче» остается меньшее число поглощающих молекул, а оптическая плотность уменьшается пропорционально концентрации в г/л или моль/л. Массовая доля остается неизменной, уменьшение оптической плотности при нагревании кажется необъяснимым, если под концентрацией понимать массовую долю. Таким образом, использование концентрации в г/л или моль/л более обосновано, нежели в % массы (или в % объема). Однако если градуировка и измерение проводятся при одной и той же температуре, то допустимо использование концентрации в любых единицах.

Вторая причина отклонений зависимости $D(C)$ от уравнения Фирордта лежит в свойствах анализируемого вещества: в ассоциации (диссоциации) его молекул, которая зависит от концентрации или в химическом взаимодействии растворителя с растворенным веществом.

Измерение массовой концентрации нефтепродуктов с помощью анализатора нефти АН-2 методом ИК спектроскопии

На рис. 9.2 представлена блок-схема методики выполнения измерений массовой концентрации лигносульфата натрия в природной воде фотометрическим методом.

Нормы погрешности и характеристики погрешности измерений

В соответствии с ГОСТом 27384 норма погрешности при определении нефтепродуктов в природных водах в диапазоне массовых концентраций 0,01–0,9 мг/дм³ составляет $\pm 50\%$, свыше 0,9 мг/дм³ – $\pm 25\%$. Для сточных вод норма погрешности при массовой концентрации нефтепродуктов до 0,1 мг/дм³ составляет $\pm (65-100)\%$, в диапазоне от 0,1 до 0,5 мг/дм³ – $\pm 50\%$, от 0,5 до 50 мг/дм – $\pm 25\%$ и свыше 50 мг/дм³ – $\pm 10\%$.

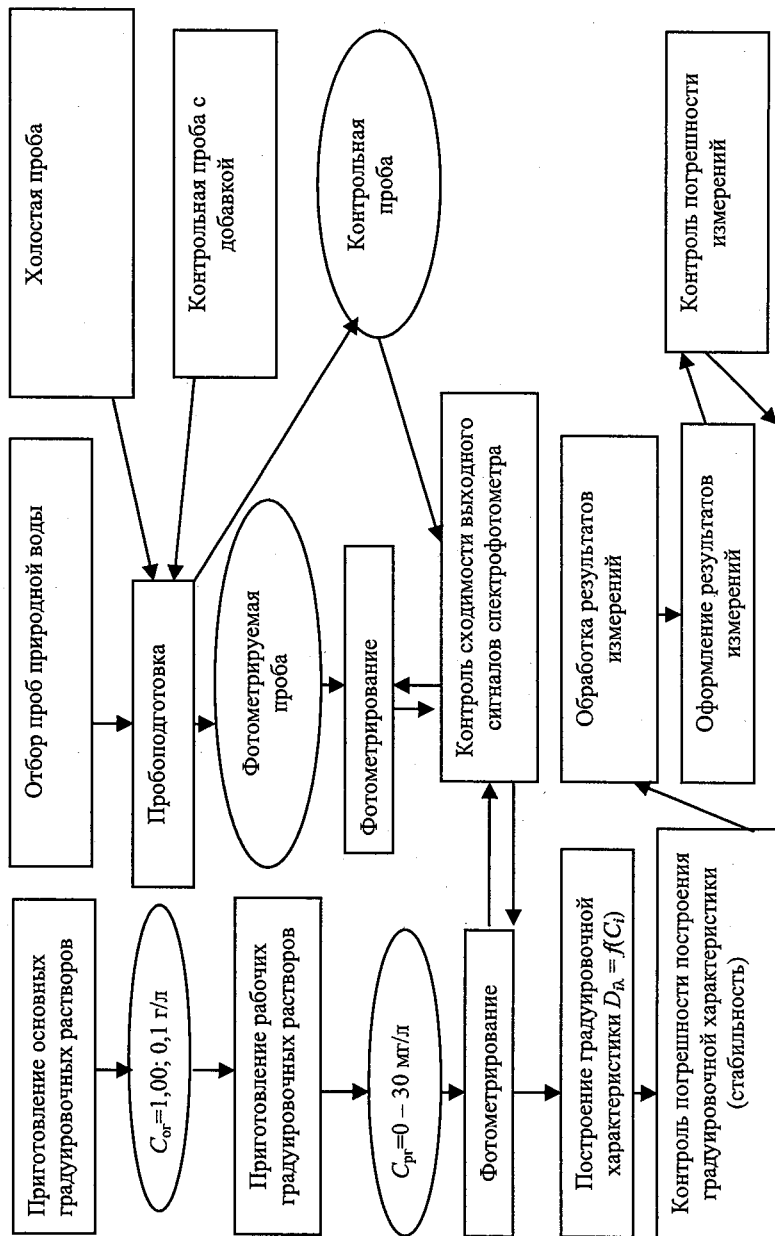


Рис. 9.2. Блок-схема методики выполнения измерений массовой концентрации лигносульфата натрия в природной воде фотометрическим методом, который предназначен для измерения массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах в диапазоне от 0,04 до 2,0 мг/дм³.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и ее составляющих приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Значения характеристик погрешности и ее составляющих (при $P=0,95$)

Диапазон определяемых концентраций нефтепродуктов, мг/дм ³	Характеристики составляющих погрешности, мг/дм ³		Граница погрешности, мг/дм ³ Δ
	Случайной $\sigma(\Delta^\circ)$	Систематической Δ_c	
0,04 – 0,08	$0,01 \times C$	$0,09 \times C$	$0,01 + 0,19 \times C$
Св. 0,08 – 2,00	$0,01 + 0,08 \times C$	$0,09 \times C$	$0,01 + 0,19 \times C$

Средства измерений, реактивы и материалы: ИК фотометр, обеспечивающий измерение поглощения при длине волны 3,42 мкм, с кюветами длиной не менее 40 мм (фотометр, входящий в комплект анализаторов АН-1, АН-2 (рис. 9.3), КН-1, ИКФ), государственные стандартные образцы состава раствора нефтепродуктов (ГСО 7202-94), хроматографическая колонка с оксидом алюминия, четыреххлористый углерод, сульфат натрия. Ниже приводится полная методика инструментального анализа нефтепродуктов. Под руководством дежурного инженера Вы будете проводить нижеприведённые операции в сокращённом во времени варианте.

Метод измерения заключается в выделении нефтяных компонентов из воды экстракцией четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении углеводородов от соединений других классов на колонке с оксидом алюминия и количественном оценивании их массовой концентрации по интенсивности поглощения С-Н связей метиленовых (CH₂) и метильных (CH₃) групп в инфракрасной области спектра (2926 см⁻¹ или 3,42 мкм).



Рис. 9.3. Анализатор нефти АН-2 с колбой-воронкой для экстракции и съёмной кюветой

Подготовка к выполнению измерений

1. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии ГОСТом 17.15.05. При отборе должен быть исключен захват пленки нефтепродуктов с поверхности вод. Отобранные пробы не фильтруют и помещают в склянки, закрывающиеся притертыми пробками.

2. Приготовление реактивов и материалов.

Оксид алюминия

Сорбент просеивают через сито и используют мелкую фракцию. Перед употреблением прокаливают при 600°C в течение 4 ч. При хранении в эксикаторе оксид алюминия пригоден к использованию в течение 1 мес.

Четыреххлористый углерод

Проверяют чистоту каждой партии, выполняя измерение содержания соединений, поглощающих в ИК области, и используют для сравнения очищенный четыреххлористый углерод. Если содержание примесей превышает допустимый предел, проводят очистку растворителя.

Сульфат натрия безводный

Прокаливают при 400°C в течение 8 ч. Хранят в эксикаторе. Дистиллированная вода, очищенная четыреххлористым углеродом

экстрагируют в длительной воронке пробу воды четыреххлористым углеродом из расчета 20 см^3 четыреххлористого углерода на 1 дм^3 воды.

3. Приготовление градуировочных растворов.

Градуировочные растворы готовят исходя из государственного стандартного образца состава раствора нефтепродуктов (ГСО 7202-94) или из отдельных его компонентов: н-гексадекана, изооктана и бензола.

При использовании стандартного образца раствора нефтепродуктов производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по применению ГСО.

Порядок выполнения работы

1. Измерение в холостой пробе.

Одновременно с анализом серии проб выполняют измерение массовой концентрации нефтепродуктов в холостой пробе. Для этого берут $0,5 - 1,6 \text{ см}^3$ очищенной дистиллированной воды и обрабатывают ее аналогично анализируемой пробе.

2. Экстракция.

Пробу воды из транспортной склянки целиком переносят в делительную воронку соответствующей вместимости. В склянку приливают четыреххлористый углерод с таким расчетом, чтобы его объем с использованным для консервации пробы четыреххлористым углеродом составил $10 - 15 \text{ см}^3$. Тщательно ополаскивают растворителем стенки склянки, в которой находилась проба, и переносят его в делительную воронку. Проводят экстракцию, стряхивая воронку в течение трех минут. После расслоения нижний слой — экстракт — сливают в колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см^3 . Оставшуюся часть повторно экстрагируют $10 - 15 \text{ см}^3$ четыреххлористого углерода. Экстракты сливают в ту же колбу и подвергают очистке, как описано далее. После отделения экстракта измеряют объем пробы воды воронки мерным цилиндром.

Допускается выполнять экстракцию нефтепродуктов в экстракторах, входящих в комплект анализаторов. В этом случае руководствуются соответствующими инструкциями по их эксплуатации.

3. Очистка экстракта.

Экстракты обезвоживают сульфатом натрия, добавляя его небольшими порциями при перемешивании. Добавление сульфата натрия прекращают после полного исчезновения эмульсии.

Обезвоженный экстракт пропускают через колонку с оксидом алюминия со скоростью около $1 \text{ см}^3/\text{мин}$. Промывают колбу из-под экстракта два раза порциями по $2-3 \text{ см}^3$ четыреххлористого углерода и пропускают смывы через колонку. Экстракт собирают в пробирку с притертой пробкой. Объем экстракта измеряют мерным цилиндром.

Предварительно через одну из колонок пропускают $10-25 \text{ см}^3$ четыреххлористого углерода, который в дальнейшем используют в качестве раствора сравнения при измерении концентрации нефтепродуктов в экстрактах.

4. Фотометрирование экстракта.

Экстракт переносят в измерительную кювету и фотометрируют, используя для сравнения четыреххлористый углерод, пропущенный через колонку.

Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию нефтепродуктов в пробе анализируемой воды (или холостой пробе) C_x рассчитывают по формуле:

$$C_x = C V_1/V,$$

где C — концентрация нефтепродуктов в экстракте, найденная по показаниям прибора или градуировочной зависимости, $\text{мг}/\text{см}^3$; V_1 — объем экстракта при определении с двукратной экстракцией или объемом четыреххлористого углерода, взятого для однократной экстракции (включая объем четыреххлористого углерода, использованного для консервации пробы), см^3 ; V — объем пробы воды, дм^3 .

За результат измерений принимают разность массовых концентраций нефтепродуктов в анализируемой и холостой пробах.

Оформление результатов измерений

Результат измерения в документах, предусматривающих его использования, представляют в виде:

$C_x \pm \Delta$, $\text{мг}/\text{дм}^3$, где Δ — граница погрешности измерения ($P = 0,95$).

Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль воспроизводимости измерений проводят по результатам измерений содержания нефтепродуктов в повторных рабочих пробах воды. Периодичность контроля – не менее одной контрольной пробы на 15 – 20 рабочих проб за период, в течение которого условия проведения анализа соответствуют условиям проведения контрольных измерений.

Для проведения контроля отбирают основную и две контрольные пробы и консервируют их. Выполняют измерение содержания нефтепродуктов в основной и одной из контрольных проб. Интервал между анализом основной и контрольной проб должен составлять 1–3 суток.

Результат контроля признают удовлетворительным, если расхождение основного ($C_{\text{пл}}$) и контрольного ($C_{\text{к2}}$) определения не превышает норматива контроля.

Норматив контроля рассчитывают по формуле:

$$K_g = 2,77 \times \sigma(\Delta^\circ), (P=0,95),$$

где $\sigma(\Delta^\circ)$ – среднеквадратическое отклонение (СКО) случайной составляющей погрешности для концентрации нефтепродуктов рассчитанной по формуле $(C_{\text{пл}} + C_{\text{к2}})/2$.

Измерение массовой концентрации фенола с помощью СФ-2000 методом УФ спектрометрии

Выбор аналитической длины волны

Получив спектр растворенного вещества в области, где растворитель прозрачен, нужно решить, какую длину волны (или какие длины волн) использовать для анализа. Если поглощает одно вещество, то тогда уравнение Фирордта примет вид $D = C \cdot a \cdot l$, где C – концентрация единственного поглощающего компонента. Величина оптической плотности D и удельного показателя поглощения a зависит от длины волны. Какую λ взять для построения градуировок? В данном простейшем случае рецепт несложен: нужно выбрать любую из точек λ_1, λ_2 (см. рис. 9.4), при которых зависимость $D(\lambda)$ имеет максимум. При этом мы минимизируем ошибки, связанные с неточностью установки длин волн. Действительно, небольшая ошибка в установке длины волны при выборе в качестве аналитической λ_3 на склоне полосы привела бы к существенным неточностям.

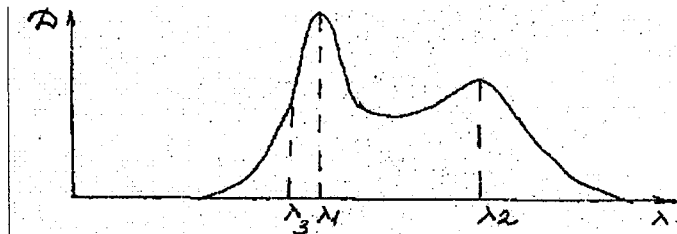


Рис. 9.4. Выбор аналитической длины волны

Интервал рабочих концентраций определяется возможностями прибора: интервалом измерений различной длины $I_{\min} - I_{\max}$.

Действительно, согласно (9.5) имеем:

$$C_{\min} = \frac{D_{\min}}{a \cdot I_{\max}}, \quad (9.5)$$

$$C_{\max} = \frac{D_{\max}}{a \cdot I_{\min}}. \quad (9.6)$$

На практике $D_{\min} = 0,05$; $D_{\max} = 1,5$.

Для инструментального анализа были отобраны пробы воды в створах реки Невы.

Для исследования использовалось 100 мл отобранной пробы. В исследуемую воронку с водой приливают растворитель гексан (10% от объема воды), что составляет соответственно 10 мл.

В течение 3 минут воронку встряхивали, после чего жидкости дали отстояться до разделения слоев. Полученный экстракт заливают в одну из кювет. Во вторую кювету – кювету сравнения – наливают чистый гексан.

Приготавливают стандартные растворы фенола с известными концентрациями в гексане. Затем на спектрофотометре СФ-2000 получают спектры поглощения исследуемого экстракта и стандартных образцов на длинах волн 220 – 320 нм. На основании этих данных выделяют аналитическую длину волны λ . Далее строят график зависимости D_{λ} от C_i и с его помощью по измеренному значению D_{λ} определяют концентрацию C_x фенола исследуемого образца. На основе многократных измерений оценивают погрешность определения концентрации.

Контрольные вопросы

1. Назовите основные методы для определения нефтепродуктов?
2. Напишите закон Бугера–Бера–Ламберта в интегральной форме?
3. Как определяется оптическая плотность и как она связана с уравнением Фиорда?
4. Назовите основные этапы выполнения методики по измерению массовой концентрации нефтепродуктов в природной воде фотометрическим методом?
5. Какая частота и длина волны используется для определения нефтепродуктов в приборе АН-2?
6. Почему нельзя проводить измерение непосредственно водных растворов?
7. Как определяется аналитическая длина волны по определению концентрации фенолов на основе УФ спектрофотометрии?

Лабораторная работа № 10

Методы определения химического потребления кислорода в сточных водах

Цель работы: определить на основе метода бихроматной окисляемости химическое потребление кислорода ХПК как интегральный критерий оценки качества воды, познакомиться с оптическими методами определения ХПК.

Приборы и материалы для определения ХПК бихроматным методом: обратный холодильник, колбы с притёртым горлышком, концентрированная серная кислота, с известным количеством бихромата калия в присутствии серебряного катализатора, мерная пипетка для титрования солью Мора, электроплитка.

Введение

Теоретическим значением химического потребления кислорода (ХПК) называют количество кислорода (или окислителя в расчете на кислород) мгО/л, необходимое для полного окисления содержащихся в пробе органических веществ, при котором углерод, водород, сера, фосфор и другие элементы кроме азота, если они присутствуют в органическом веществе, окисляются до CO_2 , H_2O , P_2O_5 , SO_3 , а азот превращается в аммонийную соль. При этом кислород, входивший в состав окисляемых органических веществ ОВ, участвует в процессе окисления, а водород этих соединений отдает по 3 атома на каждый атом азота при образовании аммонийной соли.

Химическое потребление кислорода — общая концентрация кислорода, равная количеству бихромата, потребленному растворенными и взвешенными веществами при обработке пробы воды данным окислителем в определенных условиях. В международном стандарте ИСО 6060 представлен метод определения ХПК воды, который применим к большинству вод со значением ХПК выше 30 мгО/дм^3 . Величины ХПК, например, невиской воды составляет от 15 до 41 мгО/л. Максимальное значение ХПК, которое можно определить в неразбавленной пробе, — 700 мгО/дм^3 . Метод не при-

меним к высокоминерализованным водам, таким как, морские воды, содержащим (после разбавления) более 2000 мг/дм³ хлорида. Существуют две реализации стандартного метода определения ХПК: в варианте стандартного арбитражного метода и в виде ускоренного метода, применяемого при ежедневных серийных анализах и дающих, как правило, заниженные результаты по сравнению с арбитражным. Погрешность классических методов определения ХПК составляет 20...40%. Основными критериями для оценки общей загрязненности питьевых, природных и сточных вод органическими соединениями являются кроме ХПК биохимическое потребление кислорода (БПК) и величина общего органического углерода (ООУ). Показатель ХПК характеризует общее содержание в воде восстановителей, реагирующих с сильными окислителями, при этом наиболее эффективным окислителем, удобным для применения, является бихромат калия.

Бихроматный метод

Бихроматный метод определения ХПК заключается в нагревании с обратным холодильником испытуемой пробы в концентрированной серной кислоте с известным количеством бихромата калия в присутствии серебряного катализатора в течение определенного промежутка времени. Затем проводят титрование остатка бихромата калия солью Мора и рассчитывают значение ХПК по количеству восстановленного бихромата. ХПК воды, определенное бихроматным методом, можно считать приблизительной мерой теоретического потребления кислорода. Степень, с которой аналитические результаты приближаются к теоретическому значению, зависит в основном от того, насколько полным было окисление. Так как большое число органических соединений окисляется на 90...100%, а в водах, где эти соединения преобладают, городские сточные воды, ХПК, определяемое бихроматным методом является реальной мерой теоретического потребления кислорода. Для других вод, содержащих большие количества определенных веществ, слабо окисляемых в условиях опыта, значение ХПК является слабой мерой теоретического потребления кислорода. То же самое можно сказать и о некоторых промышленных стоках. Таким образом, значение ХПК зависит от состава исследуемой воды. Об этом необходимо помнить при рассмотрении результатов, полу-

ченных методом, определенным в международном стандарте ИСО 6060. Значение ХПК бытовых сточных вод, определенное бихроматным методом, составляет обычно 200 – 400 мгО/дм³. ХПК природных вод (большинство речных и озерных вод) находится на уровне выше 10 мгО/дм³. Предельно-допустимые значения ХПК для питьевых вод централизованного водоснабжения 15 мгО/дм³, для рыбохозяйственных водоемов 30 мгО/дм³.

Для вычисления углерода, содержащегося в ОВ, надо величину бихроматной окисляемости в мгО/ дм³ умножить на коэффициент 0,375 (т.е. отношение эквивалентов углерода кислорода, равное 3/8), а для вычисления ОВ — на коэффициент 0,75. Для вод с большим содержанием гумусовых веществ количественной характеристикой ОВ может служить их окраска, которая измеряется имитационной платиново-кобальтовой шкалой в градусах цветности.

ХПК как метод в силу своей относительной простоты не требует использования сложной аппаратуры. Однако на сегодня имеются варианты и сложного аппаратурного оформления — так называемые ХПК-метры. Этот метод находит самое широкое применение при определении суммарного содержания органических соединений в воде. Вместе с тем метод ХПК не может претендовать на универсальность, поскольку не все загрязнители могут окисляться бихроматом калия. К таким веществам относятся, например, бензол, фенол, толуол, пиридин и другие ароматические соединения, поэтому наряду с ХПК используются и другие унифицированные методы, такие, как определение степени загрязненности воды по *общему и органическому углероду*, а также *косвенные оптические* методы.

В целом ряде исследований изучена корреляция между показателями биологического потребления кислорода БПК, общего потребления кислорода ОПК, содержанием общего органического углерода ООУ и ХПК, определяемого бихроматным или перманганатным методом. Так, например, при анализе вод с величиной ХПК 2,6...127,0 мгО/дм³ и ООУ в интервале значений 0,9...38 мгС/дм³, соотношение ХПК и ООУ в фильтрате колебалось в интервале 2,55...3,92, а регрессионная зависимость, связывающая величину ООУ со значением ХПК: $X_{ПК} = 150,5 + 1,53$. Коэффициент корреляции регрессионного соотношения для производст-

венных сточных вод составил 0,72. Определение растворенного органического углерода (ООУ) в природных и сточных водах возможно методом инверсной вольтамперометрии. Для конкретных объектов возможно установление зависимости между величинами ООУ, ХПК и БПК. Значение величин ООУ и ОПК позволяет быстро и с достаточной достоверностью рассчитывать БПК сточных вод по корреляционным формулам с использованием ускоренного метода определения ХПК, но универсальностью для разных объектов они не обладают.

Ускоренный метод определения ХПК сточных вод

Главная особенность ускоренного метода определения ХПК – повышенная концентрация серной кислоты. Нагревание извне не требуется, температура повышается за счет тепла, выделяющегося при смешении воды с концентрированной серной кислотой.

Если ХПК 50 – 500 мг/л, отбирают 5 мл пробы, если ХПК ниже 50 мг/л, этот метод применять нельзя.

В пробу вводят 2,5 мл 0,25 н. раствора бихромата калия, при перемешивании – концентрированную серную кислоту 15 мл. При этом температура раствора поднимается выше 100°. Через 2 минуты охлаждают раствор до комнатной температуры, приливают 100 мл дистиллированной воды и титруют избыток бихромата раствором соли Мора.

Проводят холостой опыт; для этого берут 50 мл дистиллированной воды и проводят ее через все ступени анализа.

Расчет. Химическое поглощение кислорода (ХПК), выраженное в миллиграммах кислорода на 1 л воды, вычисляют по формуле

$$ХПК = \frac{(\alpha - b)N \cdot 8 \cdot 1000}{V},$$

где α – объем раствора соли Мора, израсходованного на титрование в холостом опыте, мл;

b – объем того же раствора, израсходованного на титрование пробы, мл;

N – нормальность титрованного раствора соли Мора;

V – объем анализируемой воды, м³; 8 – эквивалент кислорода.

Однако метод ХПК обладает рядом серьезных недостатков, в частности, связанных с длительностью аналитической процедуры,

образованием токсичных отходов и сложностью создания автоматических анализаторов ХПК на его основе. Поэтому косвенные оптические экспресс-методы определения ХПК тоже оказываются востребованными.

Оптические методы определения ХПК

Для разработки экспресс-метода определения содержания органических веществ в технологических растворах и сточных водах целлюлозно-бумажных комбинатов ЦБК используются корреляционные связи между величинами ХПК и оптической плотности растворов. Полученные спектральные характеристики, как видно из рис. 10.1, показали, что для большинства исследованных образцов сточной воды максимальное поглощение наблюдалось в области 225 нм, минимум на длине волны 265 нм. Для некоторых образцов наблюдался второй максимум на длине волны 280 нм. Различия формы спектральных кривых оптической плотности обусловлены спецификой органических веществ, входящих в состав исследуемых растворов.

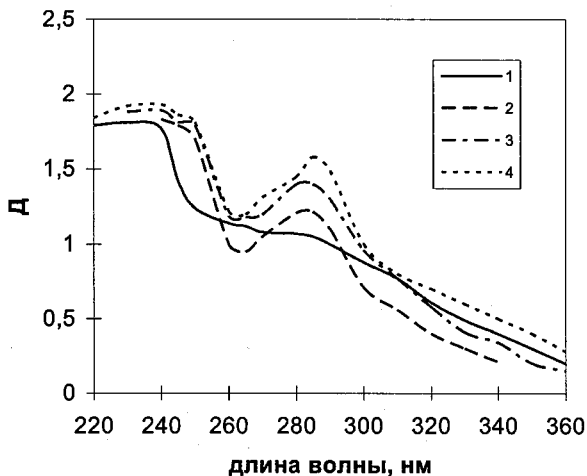


Рис. 10.1 Спектры оптической плотности D для разных значений ХПК

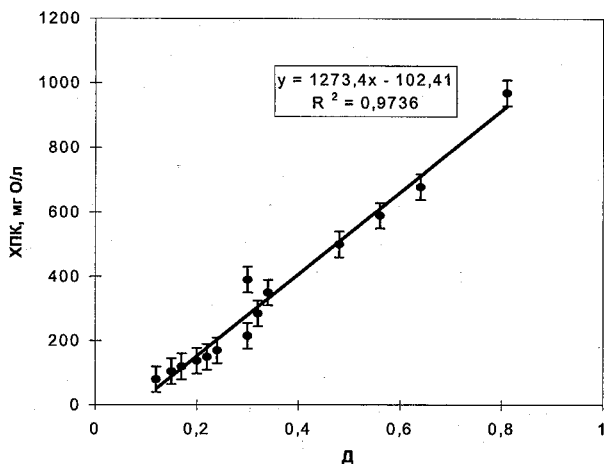


Рис. 10.2. Зависимость D от ХПК на длине волны 280 нм

На основе сопоставления величин ХПК и оптической плотности выявлены стабильные коэффициенты корреляции между этими показателями, свойственные сточным растворам конкретных этапов технологической цепи при производстве целлюлозы на ЦБК (рис. 10.2). Это позволило использовать оптический экспресс-метод определения органических веществ в широком интервале значений ХПК от 50 до 2700 мгО л⁻¹.

Для анализа мутных растворов могут быть использованы одновременные измерения оптической плотности в УФ (280нм) и видимой частях (565нм) спектра.

Двухволновый метод определения ХПК позволяет уменьшить влияние неселективного светопоглощения, происходящего за счёт влияния взвешенных частиц. Кроме органических веществ поглощение может также вызываться минеральными веществами (например, нитратами, бромидами), поэтому для определения применимости метода необходим анализ состава вод и их изменчивости.

При химическом и инструментальном анализе органического состава водной пробы для деструкции органических соединений в воде распространены также методы сухого термического разложения растворенного органического вещества РОВ с последующим окислением продуктов пиролиза до CO₂ и мокрого низкотемпера-

турного окисления с применением сильных окислителей. Используются также фотохимическое разложение РОВ под действием жесткого ультрафиолетового излучения и сочетания указанных методов. Использование озона в качестве окислителя РОВ также обеспечивает полноту деструкции для большинства соединений большую, чем при фотохимическом окислении органики в воде ультрафиолетовым излучением.

Озонохемиллюминисцентный метод контроля качества природных вод также относится к числу оптических методов определения ХПК. Основная часть органического вещества Мирового океана находится в растворенном состоянии (растворенное органическое вещество (РОВ)) и лишь 3–5% – в виде взвеси. Это позволяет рассматривать суммарное содержание растворенных в воде органических соединений как важную характеристику биохимических процессов, протекающих в природных водах.

Несколько уступая по окислительной способности бихромату калия, озон, тем не менее, является достаточно сильным окислителем.

Особенностью процессов окисления озоном органики в воде является достаточно интенсивная хемиллюминесценция (ХЛ), возникающая в водных растворах многих органических соединений. Использование озонолитического реактора с распылителем из пористого фторопласта, проточной ячейкой с торцевым окном позволяет при барбатировании озоном водной пробы в ячейке вызывать ХЛ, а интенсивность ХЛ при озонолизе будет зависеть от суммарной концентрации органических соединений в воде.

Контрольные вопросы

1. Что понимается под теоретическим значением ХПК?
2. В чем суть бихроматного метода определения ХПК?
3. Какова погрешность классических методов определения ХПК?
4. Какие вещества в исследуемых пробах препятствуют корректному определению ХПК?
5. Чем бихроматный метод определения ХПК отличается от ускоренного?
6. В чем суть косвенных оптических методов определения ХПК?

Лабораторная работа № 11

Вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в почве*

Цель работы: познакомиться с физическими и химическими способами демаскирования элементов при определении валового содержания тяжелых металлов в почве на основе метода инверсионной вольтамперометрии.

Прибор: анализатор вольтамперометрический АВА-2 (разработка и производство НПП «Буревестник», ОАО, г. Санкт-Петербург) в комплекте с персональным компьютером IBM PC/AT и программным комплексом «АВА-2Win» (разработка НПП «Буревестник», ОАО, г. Санкт-Петербург).

Введение

Интенсивное развитие производства, мероприятия по увеличению количества продукции сельского хозяйства оказали заметное отрицательное влияние на окружающую среду. Такие природные объекты, как вода, воздух, почва, растительные материалы входят в систему обязательного мониторинга содержания токсичных элементов (ТЭ). Химические элементы, попадающие в почву с выбросами, сбросами, отходами, подразделяются на три класса опасности (табл. 11.1).

Таблица 11.1

Классы опасности химических элементов

Класс опасности	Степень опасности	Химические элементы
1	Элементы высоко опасные	As, Cd, Hg, Se, Pb, Zn, F
2	Элементы умеренно опасные	B, Co, Ni, Mo, Cu, Sb, Cr
3	Элементы мало опасные	Ba, V, W, Mn, Sr

* Использована публикация Алексеева Н.А., Соколов М.А., Кудрявцева В.А. Вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в почве. - Сборник научных трудов молодых специалистов и аспирантов. Актуальные проблемы экологической безопасности и устойчивого развития регионов. СПб., изд. СПбНИЦЭБ РАН, 2006, с. 6-13.

К группе наиболее опасных, следовательно, приоритетных для целей наблюдения и контроля относятся такие тяжелые металлы, как Cd, Pb, Cu, Zn, Hg, As, Se, Co, Ni, Cr. Значительная доля ТЭ, загрязняющих природную среду, попадает в почву. В отличие от других объектов окружающей среды (воды, воздуха), где протекают процессы самоочищения, почва обладает этим свойством в незначительной степени, а для тяжелых металлов почва является емким акцептором. ТЭ прочно сорбируются и взаимодействуют с почвенным гумусом, образуя труднорастворимые соединения, что приводит к их накоплению в почве. В то же время в почве происходит постоянная миграция попадающих в нее ТЭ и перенос их на большие расстояния. Почва может быть источником вторичного загрязнения приземного воздуха, поверхностных и подземных вод и растениеводческой продукции.

Общую загрязненность почвы характеризует валовое количество тяжелых металлов. Доступность же элементов для приземного воздуха, природной воды и растений определяется их подвижными формами. В связи с этим определение в почве подвижных форм тяжелых металлов — важнейший показатель, характеризующий санитарно-гигиеническую обстановку. Определение физико-химических форм металлов важно для оценки экологической нагрузки металлов на почвы, оценки степени самоочищения почв, скорости проникновения металлов в водоносные горизонты, а также для изучения разнообразных сложных физико-химических процессов, протекающих в почвах с участием фульво- и гуминовых кислот. Для экстракции подвижных форм тяжелых металлов используются различные химические соединения, обладающие неодинаковой экстрагирующей силой: кислоты, соли, буферные растворы и вода. В зависимости от применяемого экстрагента извлекается различное количество подвижных форм тяжелых металлов, которое с определенной условностью можно считать доступным для растений, природной воды, воздуха. Наиболее распространенными экстрагентами являются 1 н HCl (HNO₃) и ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8. В общем случае предложено следующее представление о различных фракциях подвижных металлов в почве:

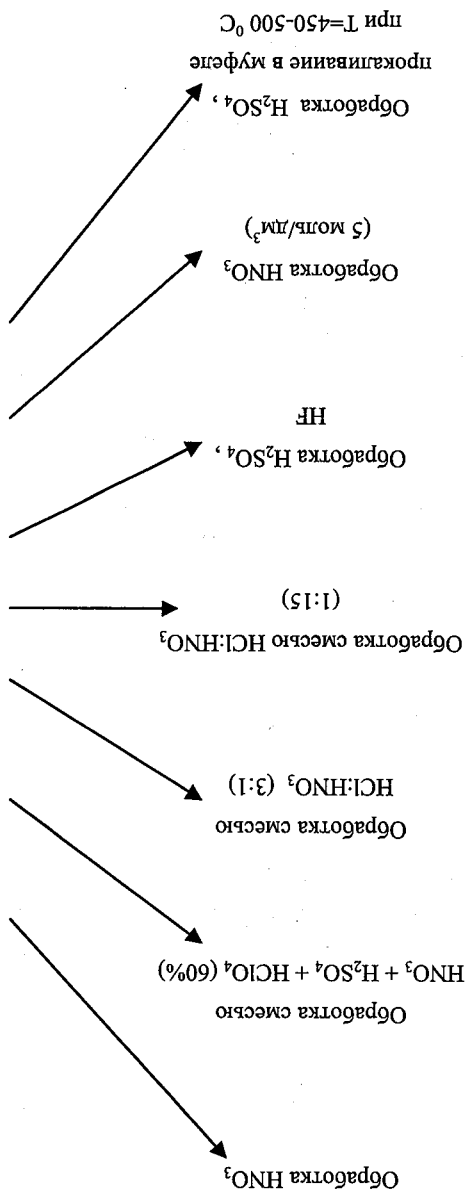
- общий запас подвижных форм (извлекаемые кислотами);
- мобильная подвижная форма (извлекаемая буферными растворами);

- обменная (извлекаемая нейтральными солями);
- воднорастворимая.

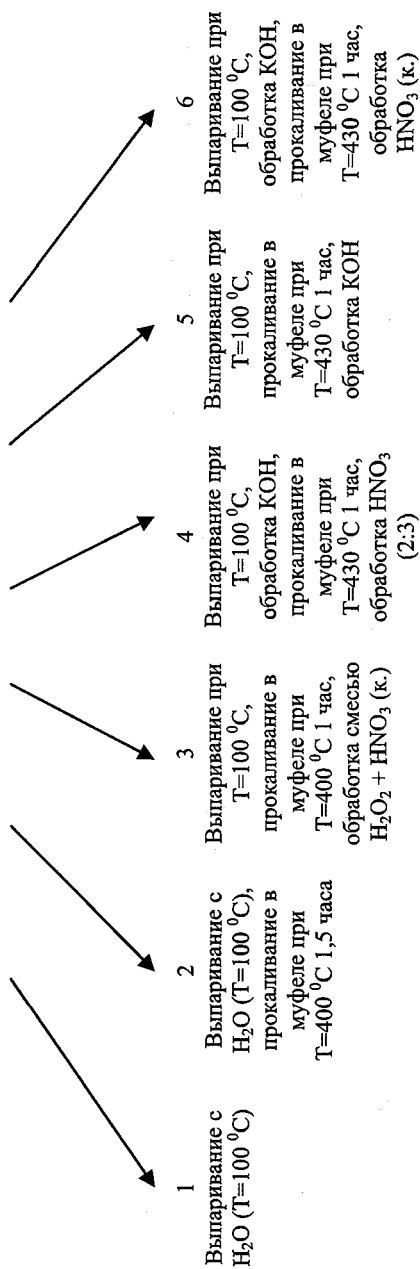
Таким образом, наиболее полную информацию о вероятной токсичности ТЭ дают результаты определения нескольких форм ТЭ, содержащихся в почве.

Так как нормируемые предельно-допустимые концентрации веществ-токсикантов достаточно низки, то для анализа следовых количеств используют высокочувствительные инструментальные аналитические методы. Определение концентраций различных физико-химических форм является более сложной проблемой. Одним из перспективных современных методов является *инверсионная вольтамперометрия* (ИВ), отличительными особенностями которой являются высокая чувствительность, в том числе к матричным компонентам, возможность определения лабильных электроактивных форм ТЭ, возможность дифференцировать элементы в различном валентном состоянии, а также возможность изменять условия измерений: потенциал накопления (E_n), потенциал регенерации (E_p), потенциал успокоения ($E_{усп}$), длительность разных стадий измерительного цикла (t), скорость линейной развертки потенциала на измерительной стадии (U_p). Круг элементов, определяемых методом ИВ в настоящее время, сравнительно узок, однако он включает практически все нормируемые в почве тяжелые металлы. Ограничения применения метода связаны с возможными изменениями характера аналитического сигнала в присутствии мешающих компонентов, так, например, почвенные растворы и экстракты содержат большие количества гуминовых веществ и других растворенных органических соединений различной природы, которые способны сорбироваться и электросорбироваться на углеродсодержащих электродах, в результате чего могут измениться форма вольтамперных кривых и концентрационные зависимости аналитических сигналов.

Вольтамперометрия основана на изучении состава раствора в электролитической ячейке по кривым зависимости силы тока от потенциала. Обычно потенциал маленького поляризуемого электрода (относительно электрода сравнения) увеличивают в область отрицательных значений до 1 или 2В и наблюдают за изменением, тока. *Полярография* относится к методам вольтамперометрии, в котором используется капающий ртутный электрод.



11.1. Способы обработки почв с целью определения валового содержания тяжелых металлов.



11.2. Способы обработки вытяжек почв для определения валового содержания тяжелых металлов методом ИВ.

Метод инверсионной вольтамперометрии на твердом индикаторном электроде позволяет определять:

- валовое содержание Cd, Pb, Cu, Zn, As в почвах;
- кислоторастворимые и подвижные формы Cd, Pb, Cu, Zn в почвах.

При разработке способов анализа использовались образцы черноземной, суглинистой, песчаной, супесчаной, дерновоподзолистой почв Самарской и Ленинградской областей. Согласно литературным данным существует несколько физических и химических способов демаскирования элементов для определения валового содержания тяжелых металлов в почве. Ряд химических способов представлен на рис. 11.1.

Для проверки полноты извлечения тяжелых металлов из почвы описанными выше способами использовались стандартные образцы почв, предоставленные Самарским филиалом Федерального государственного учреждения – Специализированной инспекцией аналитического контроля по Приволжскому региону. С целью удаления мешающего влияния гуминовых и фульвокислот, перешедших в вытяжку почвы, разрушения металлоорганических комплексов, а также понижения кислотности полученной вытяжки разрабатывались способы ее дальнейшей обработки. На рис. 11.2 представлены отрабатываемые способы пробоподготовительных операций. Оценка возможных потерь ТЭ на стадии предварительной обработки вытяжек почв перед измерениями на приборе проводилась методом «введено-найдено» с использованием градуировочных растворов элементов.

Для измерений массовой концентрации кадмия, свинца, меди, цинка использовался углеситалловый индикаторный электрод с диаметром рабочей поверхности 2 мм. Для измерения массовой концентрации мышьяка использовались два типа индикаторных электродов на основе золота: дисковый электрод с диаметром рабочей поверхности, равным 1,2 мм, и микроэлектрод с $d = 30$ мкм.

Для определения подвижных и кислоторастворимых форм кадмия, свинца, меди, цинка использовались ацетатно-аммонийная (рН 4,8) и кислотная вытяжки почв (1 н. HNO_3). Проводился сопоставительный анализ вытяжек почв при их различной обработке перед измерениями на приборе, известных по литературным данным: кислотная обработка (HNO_3 , H_2O_2), ультрафиолетовое облучение (УФО) в течение 4 ч, а также изучались вытяжки почв без

предварительной обработки, при этом проводилось разбавление в 5 раз необработанных вытяжек фоновым электролитом либо вытяжки анализировались без разбавления. Присутствие в полученных вытяжках почв органических веществ, перешедших в вытяжку в результате экстракции, может влиять на электрохимически активную фракцию анализируемого элемента на стадиях накопления и на стадиях ионизации элемента и искажать аналитический сигнал, приводя к ухудшению повторяемости, воспроизводимости и правильности результатов.

Использование разбавления приводит к снижению влияния органических веществ, что повышает воспроизводимость результатов. Высокая чувствительность метода ИВ при анализе на содержание кадмия, свинца, меди, цинка делает возможным использование разбавления почвенной вытяжки фоновым электролитом для определения электроактивных форм металлов. В табл. 11.2 представлены результаты анализа валового содержания тяжелых металлов методом ИВ в стандартном образце состава. На рис. 11.3 представлен пример регистрируемых вольтамперных кривых при измерении концентрации токсичных элементов в ацетатно-аммонийной вытяжке черноземкарбонатной среднесуглинистой почвы, вытяжка не подвергалась предварительной подготовке.

Таблица 11.2

Массовая доля тяжелых металлов в образце ГСО 2499-83-СПДС-2
(дерново-подзолистая супесчаная почва)

Элемент	Содержание в образце, мг/кг	Содержание в образце, измеренное методом ИВ, мг/кг	Относительная по- грешность изме- рений, %
Кадмий	1,30	1,20	8
Свинец	87,0	82,5	5
Медь	100,0	90,3	10
Цинк	140,0	130,0	7

Режимы измерения: $E_p = 100$ мВ, $E_n = -1150$ мВ, $E_{усп} = -1100$ мВ, $t_n = 30$ с, $U_p = 500$ мВ/с. Найденные концентрации: Pb = 22,6 мкг/дм³, Cd = 5,24 мкг/дм³, Cu = 13,5 мкг/дм³.

Не менее актуальной является задача контроля содержания мышьяка в почве методом ИВ, так как этот показатель является обязательным при мониторинге состояния почв. В связи с этим проводилась оптимизация условий извлечения мышьяка из почв, а также разработка вольтамперометрического способа измерения

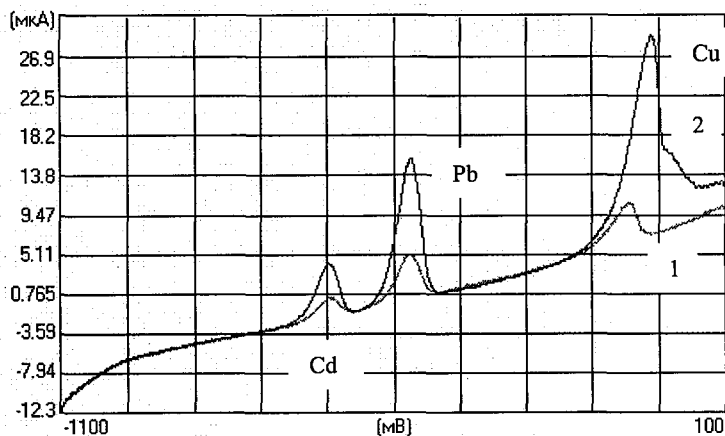


Рис. 11.3. Вольтамперные кривые пробы – 1 и пробы с добавкой – 2, полученные для ацетатно-аммонийной вытяжки черноземкарбонатной среднесуглинистой почвы.

содержания мышьяка в различных типах почв, исследовалось влияние мешающих компонентов на аналитический сигнал. Для оптимизации способов экстракции мышьяка использовался стандартный образец состава почвы дерновоподзолистой среднесуглинистой ОСО САДПП-10/5 с нормируемым содержанием мышьяка. В ходе экспериментов отрабатывалось 4 способа обработки почв, каждая полученная вытяжка подвергалась 9 способам обработки, причем правильность измерений с учетом возможных потерь мышьяка на стадии пробоподготовки оценивалась методом «введено-найдено». По результатам исследований оптимизированы условия извлечения мышьяка из образцов почв и способы пробоподготовки полученных вытяжек с целью получения достоверных и воспроизводимых результатов.

Систематическое изучение влияния физических и химических способов пробоподготовки, состава фоновго электролита, величины pH, концентрации металлов, материала индикаторного электрода, способов обработки поверхности твердого электрода, скорости развертки линейно-изменяющегося напряжения, электрических режимов измерения, мешающих компонентов на характер вольтамперных зависимостей твердого электрода в сложной матрице вытяжек почв позволило определить условия получения вос-

производимых аналитических сигналов, соответствующих изучаемым элементам (табл. 11.3).

Таблица 11.3

Основные характеристики измерений

Определяемый элемент	Фоновый раствор	Материал индикаторного электрода	Режим съемки вольтамперной кривой
Cd, Pb, Cu	0,2 М KNO_3 + HNO_3 (рН 2–3) в присутствии ионов Hg(II)	Углеситалл	Линейная развертка потенциала при $U_p = 500 \text{ мВ/с}$
Zn	$\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOK}$ (рН 4–5) в присутствии ионов Hg(II)	Углеситалл	Линейная развертка потенциала при $U_p = 500 \text{ мВ/с}$
As	0,02 М раствор Трилона «Б»	Золото	Линейная развертка потенциала, реализация высокоскоростного режима при $U_p = 10000 \text{ мВ/с}$

Приведённая методика позволяет проводить комплексные исследования почв и почвенных растворов на валовое содержание тяжелых металлов и их различных форм, что способствует углублению представлений о процессах трансформации соединений металлов в почвах.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение метода вольтамперометрии.
2. Какое уравнение лежит в основе вольтамперометрических измерений?
3. В чем отличие вольтамперометрии от полярографии?
4. Какими физическими и химическими способами демаскирования элементов пользуются при определении валового содержания тяжелых металлов в почве?
5. Назовите основные требования к индикаторному электроду и электроду сравнения.
6. Какие способы обработки почв применяются для определения валового содержания тяжелых металлов?
7. Какие способы вытяжки почв применяются для определения валового содержания тяжелых металлов?
8. Какой индикаторный электрод используется в методе инверсионной вольтамперометрии?

Литература

1. Беккер А.А. Охрана и контроль загрязнений природы окружающей среды – Л.: Гидрометеоиздат, 1989.
2. Беспамятов Р.П., Кротов Ю.А. ПДК химических веществ в окружающей среде. – М.: Химия, 1985.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия, ч 2. – М.: Высшая школа, 1989.
4. Горелик Д.О., Конопелько Л.А., Панков Э.Д. Экологический мониторинг – оптико-электронные приборы и системы. В 2-х томах. СПб., 1998 т.1 – 735 с., т.2 – 592 с.
5. Донченко В.К. Питулько В.М., Растоскуев В.В., Сорокин Н.Д. Фролова С.А. Экологическая экспертиза. М., изд. центр «Академия», 2004.–718с.
6. Корякин А.В. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. – М.: Химия, 1987.
7. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации кислоторастворимых форм металлов (медь, свинец, цинк, никель, кадмий) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. РД 52.18.191–89, – М.: Гос. Комитет СССР по гидрометеорологии, 1990.
8. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – Л.: Химия. 1982.
9. Обработка результатов измерений физических величин. Под ред. С.А.Фокина СПб, изд. РГТУ, 1999. – 60 с.
10. Панов В.П., Нифонтов Ю.А., Панин А.Ф. Теоретические основы инженерной защиты окружающей среды. М., изд.центр «Академия» 2008. –320с.
11. Петин Ю.А., Вилков Л.В. Физические исследования в химии. М.: ООО изд. АСТ 2003. – 628с.
12. Спектральный анализ чистых веществ Под. ред. Х.И. Зильберштейна. СПб.: Химия, 1994.
13. Трофимова Т.И. Курс физики. – М.: Высшая школа, 2004.–440 с.
14. Физико-химические методы анализа Под. ред. В.Б. Алесковского. – Л.: Химия, 1988.
15. Фомин Г.С., Фомин А.Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Справочник. – М.: Протектор, 2001. – 304 с.
16. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями Ф.Г. Ровинский и др. Л.: Гидрометеоиздат, 1990, – 270 с.
17. Юинг Г.В. Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир. 1989.– 608с.
18. Электрокинетические методы в контроле окружающей среды. Под. ред. Неймана Е.Я., М.: Химия, 1990.
19. Энциклопедия «Экометрия» под ред. Исаева Л.К. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. СПб., изд-во «Союз», 1998. – 896 с.

Содержание

Введение	3
Лабораторная работа № 1. Определение концентрации тяжёлых металлов в воде на основе атомно-абсорбционной спектроскопии	17
Лабораторная работа № 2. Спектрофотометрическое определение Ni /Fe в сточных водах	24
Лабораторная работа № 3. Определение органических соединений в воде методом ИК спектроскопии	34
Лабораторная работа № 4. Определение тяжелых металлов на сорбенте рентгенофлуоресцентным методом на Спектроскане	53
Лабораторная работа № 5. Разделение органических соединений методом хроматографии	60
Лабораторная работа № 6. Определение аминокислот методом бумажной хроматографии.	67
Лабораторная работа № 7. Потенциометрия.	70
Лабораторная работа № 8. Потенциометрическое титрование	76
Лабораторная работа № 9. Измерение массовой концентрации нефтепродуктов в водах методом ИК фотометрии/УФ спектрофотометрии	80
Лабораторная работа №10. Методы определения химического потребления кислорода в сточных водах	93
Лабораторная работа №11. Вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в почве	100
Литература	109

Contents

Introduction	3
Laboratory work 1. Determination of concentration of heavy metals in water on the basis of atomic absorption spectrometry	17
Laboratory work 2. Spectrophotometric determination of Ni/Fe in sewage water	24
Laboratory work 3. Determination of organic compounds in water by the IR spectroscopy method	34
Laboratory work 4. Determination of heavy metals in soil on a sorbent by the X-ray fluorescence analysis using Spectroscan	53
Laboratory work 5. Separation of organic compounds by the chromatographic method	60
Laboratory work 6. Determination of amino acids by the paper chromatography method	67
Laboratory work 7. Potentiometry	70
Laboratory work 8. Potentiometric titration	76
Laboratory work 9. Measuring mass concentration of petroleum products in waters by the IR photometry and UV specrophotometry methods	80
Laboratory work 10. Methods of COD determination in sewage water	93
Laboratory work 11. Voltamperometric determination of heavy metals in soil ..	100
References	109

106 = 70

Учебное издание

Виктор Иванович Биненко
Сергей Викторович Петров

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ КОНТРОЛЯ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Лабораторный практикум

*Редактор О.С. Крайнова
Компьютерная верстка Н.И. Афанасьевой*

ЛР № 020309 от 30.12.96

Подписано в печать 14.11.08. Формат 60×90 1/16. Гарнитура Times New Roman.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Уел. печ. л. 7,25. Уч.-изд. л. 7,1. Тираж 250 экз. Заказ № 05/09
РГТМУ, 195196, Санкт-Петербург, Малоохтинский пр., 98.
ЗАО «НПП «Система», 197045, Санкт-Петербург, Ушаковская наб., 17/1.
